

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2001-294480 (P2001-294480A)

(43) 【公開日】 平成 13 年 10 月 23 日 (2001.10.23)

(54) 【発明の名称】 セラミックス複合材料

(51) 【国際特許分類第 7 版】

C04B 35/10

C22C 29/12

【FI】

C22C 29/12

C04B 35/10 E

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】 OL

【全頁数】 12

(21) 【出願番号】 特願 2000-108674 (P2000-108674)

(22) 【出願日】 平成 12 年 4 月 10 日 (2000.4.10)

(71) 【出願人】

【識別番号】 594081397

【氏名又は名称】 株式会社超高温材料研究所

【住所又は居所】 山口県宇部市大字沖宇部 573 番地の 3

(71) 【出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1978 番地の 96

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 294480(P2001 - 294480A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 13 year October 23 days (2001.10.23)

(54) [Title of Invention] CERAMIC COMPOSITE MATERIAL

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

C04B 35/10

C22C 29/12

[FI]

C22C 29/12

C04B 35/10 E

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 5

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 12

(21) [Application Number] Japan Patent Application 2000 - 108674(P2000 - 108674)

(22) [Application Date] 2000 April 10 day (2000.4.10)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 594081397

[Name] KK ULTRAHIGH TEMPERATURE MATERIAL RESEARCH LABORATORY

[Address] 3 of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okube 57 No. 3

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000000206

[Name] UBE INDUSTRIES LTD. (DB 69-056-0008)

[Address] 96 of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okushi 1978

(72) 【発明者】

【氏名】和久 芳春

【住所又は居所】山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株式会社超高温材料研究所山口研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】坂田 信一

【住所又は居所】山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株式会社超高温材料研究所山口研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】清水 和敏

【住所又は居所】山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株式会社超高温材料研究所山口研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】三谷 敦志

【住所又は居所】山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株式会社超高温材料研究所山口研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】中川 成人

【住所又は居所】山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

(74) 【代理人】

【識別番号】100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】石田 敬 (外2名)

【テーマコード(参考)】4G030

【Fターム(参考)】4G030 AA11 AA17 AA36 BA20 C

(57) 【要約】

【課題】 1700℃の温度において700MPa以上の曲げ強度を示すセラミックス複合材料の提供を目的とする。

【解決手段】 A) 酸化アルミニウム、B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニ

(72) [Inventor]

[Name] Kazuhisa Yoshiharu

[Address] Inside of 3 KK ultrahigh temperature material research laboratory Yamaguchi research laboratory of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okiube 57 No. 3

(72) [Inventor]

[Name] Sakata Shinichi

[Address] Inside of 3 KK ultrahigh temperature material research laboratory Yamaguchi research laboratory of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okiube 57 No. 3

(72) [Inventor]

[Name] Clean water Kazutoshi

[Address] Inside of 3 KK ultrahigh temperature material research laboratory Yamaguchi research laboratory of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okiube 57 No. 3

(72) [Inventor]

[Name] Mitani Atsushi

[Address] Inside of 3 KK ultrahigh temperature material research laboratory Yamaguchi research laboratory of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okiube 57 No. 3

(72) [Inventor]

[Name] Nakagawa adult

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Ube City Oaza Okushi 1978-5 Ube Industries Ltd. (DB 69-056-0008) Ube Research Laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100077517

[Patent Attorney]

[Name] ISHIDA TAKASHI (2 OTHERS)

[Theme Code (Reference)] 4G030

(57) [Abstract]

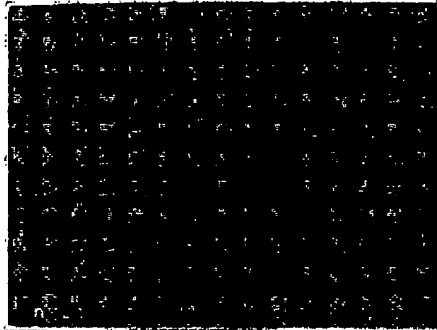
[Problem] Offer of ceramic composite material which shows flexural strength of 700 MPa or greater in temperature of the 1700 °C is designated as objective.

[Means of Solution] A) aluminum oxide, ceramic composite material which B) composite oxide of aluminum oxide and rare earth metal oxide, of the or aluminum

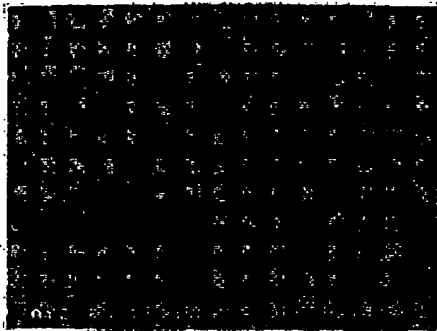
ウムとの複合酸化物、C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、成分化学組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であるセラミックス複合材料。

図1

(ア)



(イ)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 酸化アルミニウム (A相)、B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物 (B相)、

C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物 (C相)、

の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、成分化学組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることを特徴とするセラミックス複合材料。

【請求項2】 前記3相の結晶相が均一に分布し、1相又は2相の結晶相からなる粗大結晶部分がない請求項1に記載のセラミックス複合材料。

oxide and composite oxide of rare earth metal oxide and zirconium oxide, the C) zirconium oxide, is a dissolving coagulant where are formed or the zirconium oxide and rare earth metal oxide from 3 oxide crystal phase of composite oxide, component chemical composition as the aluminum oxide, rare earth metal oxide and zirconium oxide, respective 55 to 80 mole%, is inside range of 10 to 35 mole% and 10 to 35 mole%.

[Claim(s)]

[Claim 1] A) aluminum oxide (A phase) and B) composite oxide of aluminum oxide and rare earth metal oxide, of or aluminum oxide and composite oxide (B phase) of rare earth metal oxide and zirconium oxide,

C) zirconium oxide, or zirconium oxide and rare earth metal oxide compound oxide (C phase),

Ceramic composite material which designates that it is a dissolving coagulant which is formed from 3 oxide crystal phase, component chemical composition as aluminum oxide, rare earth metal oxide and the zirconium oxide, respective 55 to 80 mole%, it is inside range of 10 to 35 mole% and the 10 to 35 mole% as feature.

[Claim 2] Ceramic composite material which is stated in Claim 1 which does not have coarse crystalline part which crystal phase of aforementioned 3-phase is distributed to the uniform, consists of crystal phase of 1

【請求項3】 凝固体中にコロニー及びボイドが存在しない請求項1又は2に記載のセラミックス複合材料。

【請求項4】 少なくとも1つの結晶相が単結晶で構成されている請求項1から3までの何れかに記載のセラミックス複合材料。

【請求項5】 前記C相の酸化ジルコニウムが希土類金属又は他の金属の酸化物で安定化されている請求項1から4までの何れかに記載のセラミックス複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、室温から高温までの広い温度範囲に亘って機械的強度を維持し、1500℃以上の高温に曝露される環境下においても、構造材料や機能材料としての使用に耐えるセラミックス複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 高温下で使用可能なセラミックス材料としては、SiC或いはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が期待され、その利用に向けて多くの研究が為されてきた。しかしながら、これらの材料は十分な高温特性を示さず、その実用化はすすんでいない。その解決方法の一つとして、SEP社によって開発された化学気相浸法によるSiC/SiC複合材料が、現時点における世界最高の高温材料として脚光を浴び、その利用についての研究開発が進められている。しかし、この材料は、非酸化物系材料であることから耐酸化特性に限界が在り、その使用温度は1400℃以下とされており、この欠点の克服は本質的に困難である。

【0003】 一方、耐酸化特性に優れた材料としては、酸化物系のセラミックスが存在する。しかし、酸化物系セラミックスは、一般的に、高温で容易に変形するため、従来、高負荷の作用する環境下での構造材料としては使えない欠点を有すると考えられている。しかし、酸化物系セラミックスは、逆に、機械的特性を改善しこの欠点を克服すれば、高温構造材料としての幅広い用途が期待できると考えることもできるものである。

【0004】 本発明者等は、高温下における機械的特性が改善された酸化物系セラミックスの開発を進め、

phase or 2 phases.

[Claim 3] Ceramic composite material which is stated in Claim 1 or 2 where colony or void donot exist in coagulant.

[Claim 4] Ceramic composite material which is stated in either to Claim 1 to 3 where crystal phase ofthe at least one is formed with single crystal.

[Claim 5] Ceramic composite material which is stated in either to Claim 1 to 4 where zirconium oxide ofthe aforementioned C phase has been stabilized with oxide of therare earth metal or other metal.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] As structural material and functional material this invention maintains mechanical strength from the room temperature over wide temperature range to high temperature, in under environment which is exposed in high temperature of 1500 °C or higher, regards ceramic composite material which it withstands use.

[0002]

[Prior Art] SiC or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was expected under high temperature as useable ceramic material, did many researches destined for utilization. But, these material do not show sufficient high temperature characteristic, as for utilization the soot are not. SiC/SiC composite material due to chemistry vapor phase impregnation method which was developed as one of the solution method, by SEP corporation, limelight is poured as high temperature material of the world maximum in now, research and development concerning utilization is advanced. But, this material from fact that it is a nonoxide type material is a limit in the antioxidant property, use temperature is made 1400 °C or below, conquest of this deficiency is difficult essentially.

[0003] On one hand, ceramic of oxide exists as material which is superior in antioxidant property. But, as for oxide ceramic, in order generally, to become deformed easily with high temperature, under environment where until recently, high load operates as structural material it is thought that it possesses deficiency which cannot be used. But, if oxide ceramic, conversely, improves mechanical property and overcomes this deficiency, as high temperature structural material it is something which can also think that you can expect broad application.

[0004]

既に、酸化アルミニウム相と、酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物から構成される複合酸化物の相との複合相の凝固体から成るセラミックス複合材料を提案してきた（例えば、特開平7-149597号公報、特開平7-187893号公報、特開平8-81257号公報、及び、特開平9-67194号公報）。これらのセラミックス複合材料は、従来の焼結材料の欠点である、高温における強度の低下を克服した点で画期的なものである。しかし、そこで開示されている材料の一つである  $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$  は、高温（1600℃）における曲げ強度は410MPaであり、ガスタービンブレードへの応用を考えると、更に強度を向上することが必要である。また、 $Al_2O_3-Er_3Al_5O_{12}$  についても同様で強度を向上する必要がある。一方、 $Al_2O_3-Gd_2O_3$  系複合セラミックスは1600℃においても優れた曲げ強度を示すが、この材料は融点が1760℃であるため、1700℃以上の温度で使用できないという問題がある。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来品に比して更に優れた高温強度を示すセラミックス複合材料の提供を目的とする。具体的には、1600℃～1700℃の温度において、例えば700MPa以上の曲げ強度を示すセラミックス複合材料の開発を目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物、酸化ジルコニウムが単相又は複合酸化物相の凝固体として存在する複合材料が、上記課題の解決されたセラミックス複合材料となることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、

A) 酸化アルミニウム (A相)、

B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物 (B相)、

C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物 (C相)、

の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることを特徴とするセラミックス複合材料に関する。以下に、本発明を詳しく説明する。

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention, comparing to aforementioned conventional goods, furthermore designates offer of ceramic composite material which shows high temperature strength which is superior as objective. Concretely, development of ceramic composite material which shows flexural strength of the for example 700 MPa or greater in temperature of 1600 °C to 1700 °C, is designated as objective.

[0006]

[Means to Solve the Problems] As for this inventor etc, aluminum oxide, rare earth metal oxide and zirconium oxide composite material which exists as coagulant of single phase or composite oxide phase, discovered fact that it becomes ceramic composite material where above-mentioned problem is solved completed this invention. As for namely, this invention,

A) aluminum oxide (A phase),

B) composite oxide of aluminum oxide and rare earth metal oxide, of or aluminum oxide and composite oxide (B phase) of rare earth metal oxide and zirconium oxide,

C) zirconium oxide, or zirconium oxide and rare earth metal oxide compound oxide (C phase),

It is a dissolving coagulant which is formed from 3 oxide crystal phase, composition thereof respective 55 to 80 mole%, it regards ceramic composite material which designates that it is inside range of 10 to 35 mole% and 10 to 35 mole% as feature as aluminum oxide, the rare earth metal oxide and zirconium oxide. Below, this invention is explained in detail.

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のセラミックス複合材料は、化学成分として、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物、及び酸化ジルコニウムからなり、構造的には、これら酸化物が単独で及び／又は他の酸化物との複合酸化物を形成し、夫々が単結晶相または多結晶相として、コロニーや粒界相を生成することなく分散して存在する凝固体である。本発明者らは、酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相とを含む2相又は3相以上の酸化物結晶相から構成される凝固体からなるセラミックス複合材料について検討を進める過程で、予想外にも、酸化アルミニウム相と、希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相と共に、酸化ジルコニウム又は酸化ジルコニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相を特定範囲内の量だけ共存させると、従来の凝固体セラミックス複合材料と比べて顕著に微細化された結晶組織が得られると共に、1700℃の高温強度も顕著に向上することが可能であることを見出し、本発明を完成した。酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相の2相から構成される凝固体では、各結晶相の寸法は一般的に10μm～250μmの大きさであるのに対して、本発明の3相系では一般的に0.1～10μmの大きさの微細な組織が得られ、この結晶組織の相違は、例えば、図1（実施例）と図9（従来例）の顕微鏡写真を比較対照すれば明らかである。本発明者らの検討によれば、理由は明らかでないが、酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相に対して、特定範囲内の量の酸化ジルコニウム又は酸化ジルコニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相が加わることにより、凝固体の結晶組織が顕著に微細化された。具体的には、このような微細な結晶組織を得るためには、凝固体の化学成分組成が、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることが必要である。上記範囲を外れると、1相又は2相からなる粗大結晶部分が発生して均一に微細な結晶組織を得ることはできない。本発明のセラミックス複合材料の化学成分組成としては、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムの三元共晶組成であると、粗大結晶部分の発生をより容易に抑制できる点で、最も好ましい。また、各成分組成がこの範囲内であれば、三元共晶組成から外れても、作製条件を変えることにより均一な組織を得ることが可能であるが、外れの程度が大きくなる程、均一組織の確保はより困難になることから、各成分組成が、三元共晶組成から±5モル%以内の範囲にあるのが好ましく、三元共晶組成であるのが特に好ましい。本発明のセラミックス複合材料は、製造条件を制御することによりコロニー、ポイドのない均一な結晶組織とすることができ、また一般的な焼結体に存在する粒界相は存在しない。さらに、製造条件を制御することにより、セラミックス複合材料を構成する酸化物及び複合酸化物の3つの結晶相は、全て

[0007]

[Embodiment of Invention] It is a coagulant where ceramic composite material of this invention, consists of aluminum oxide, the rare earth metal oxide, and zirconium oxide as chemical component, these oxide being the alone, forms composite oxide of and/or other oxide in structural, the respectively disperses and without forming colony and grain boundary phase as single crystal phase or polycrystalline phase, exists. As for these inventors, Advances examination aluminum oxide phase and include with rare earth metal oxide or the phase of composite oxide of aluminum oxide which and rare earth metal oxide 2 phases or concerning ceramic composite material which consists of coagulant which is formed from the oxide crystal phase above 3-phase with process which, Unexpectedly, aluminum oxide phase, As crystal structure which narrowing makes remarkable with phase of composite oxide of rare earth metal oxide or aluminum oxide and rare earth metal oxide, phase of composite oxide of the zirconium oxide or zirconium oxide and rare earth metal oxide when just quantity inside the certain range coexists, in comparison with conventional coagulant ceramic composite material is acquired, fact that it is possible also for high temperature strength of 1700 °C to improve remarkably, was discovered, this invention was completed. aluminum oxide phase and are formed rare earth metal oxide or aluminum oxide and rare earth metal oxide from the 2 phases of phase of composite oxide with coagulant where, As for dimension of each crystal phase with 3-phase system of this invention the microscopic structure of size of 0.1 to 10 μm is acquired generally vis-a-vis being a size of 10 μm to 250 μm generally, difference of this crystal structure, if photomicrograph of for example Figure 1 (Working Example) and Figure 9 (Prior Art Example) comparative reference is done, is clear. According to examination of these inventors, reason is not clear. crystal structure of coagulant narrowing made remarkable aluminum oxide phase and vis-a-vis rare earth metal oxide or aluminum oxide and rare earth metal oxide phase of composite oxide, due to fact that phase of composite oxide of zirconium oxide or zirconium oxide and the rare earth metal oxide of quantity inside certain range joins. Concretely, in order to obtain this kind of microscopic crystal structure, chemical component composition of the coagulant, respective 55 to 80 mole%, being inside range of 10 to 35 mole% and the 10 to 35 mole% is necessary as aluminum oxide, rare earth metal oxide and zirconium oxide. When it deviates from above-mentioned range, coarse crystalline part which consists of 1 phase or 2 phases occurring, it cannot obtain microscopic crystal structure in the uniform. As chemical composition of ceramic composite material of this invention, when it is a three elements eutectic composition of the aluminum oxide and rare earth metal oxide and zirconium oxide, in point which more can



が単結晶、2つの相が単結晶で他の相が多結晶、1つの相が単結晶で他の相が多結晶、全ての相が多結晶の各組合せからなるセラミックス材料を得ることができる。何れも特性的に十分なものを与えるが、強度の観点からは少なくとも一つの相が単結晶で存在することが望ましく、二つ以上の相が単結晶で存在すれば更に好ましい。なお、本発明において「単結晶」とは、X線回折分析において特定の結晶面からの回折ピークのみが観察される状態の結晶構造を意味する。本発明のセラミックス複合材料の凝固体中において、A相は $\alpha$ -酸化アルミニウム単独からなる結晶相である。B相は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物からなる結晶相である。希土類金属酸化物としては、 $Y_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Pr_6O_{11}$ などが挙げられる。酸化アルミニウムと希土類金属酸化物は、希土類金属の種類に応じてガーネット構造、ペロブスカイト構造などの構造を有する複合酸化物を生成する。例えば、酸化イットリウム、酸化エルビウムはガーネット構造の複合酸化物を生成し、酸化ガドリニウムはペロブスカイト構造の複合酸化物を生成する。いずれも強度的に優れたセラミックス複合材料であるが、ガーネット構造の複合酸化物は耐熱性の点で特に優れている。B相の酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物は、比較的容易に他の金属酸化物を固溶（置換も含む）することができ、酸化ジルコニウムを固溶した三元の複合酸化物として存在し得る。C相は、酸化ジルコニウム単独相から成るか、又は酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物から構成される。特に、酸化ジルコニウムは酸化イットリウム、酸化セリウムなどの希土類金属酸化物（但し、PrとLuは安定化効果が小さいと言われている）が固溶してその固溶量に応じて安定化されることが知られているので、これらの希土類金属酸化物との複合酸化物は好適である。酸化ジルコニウムが希土類金属酸化物によって安定化されると、機械的強度が向上する。従って、本発明のセラミックス複合材料では酸化ジルコニウムが安定化されるのに十分な相対量の希土類金属酸化物が含まれることが好ましい。とりわけ、部分安定化ジルコニア、完全安定化ジルコニアと呼ばれる組成は特に好ましい。しかし、これらに限定されるわけではない。また、本発明のセラミックス複合材料は、構成する酸化物以外の酸化物を添加して、本発明のセラミックス複合材料を構成する酸化物の少なくとも一つに固溶又は析出させる、あるいは相の界面に存在させて、機械的性質や熱的性質を変化させることも可能である。特に、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどは酸化ジルコニウムに固溶して安定化する作用があるので、好適な添加物である。

control the occurrence of coarse crystalline part more easily, it is most desirable. In addition, If each component composition is inside this range, coming off from three elements eutectic composition, it is possible to obtain uniform texture, by changing preparation condition, but as for guaranty of extent and uniform structure where extent of end becomes large from fact that it becomes difficult, each component composition, from the three elements eutectic composition being a range within  $\pm 5$  mole% is more desirable, especially it is desirable to be a three elements eutectic composition. It can designate ceramic composite material of this invention, as uniform crystal structure which does not have colony and void by controlling manufacturing condition. In addition grain boundary phase which exists in general sinter does not exist. Furthermore, 3 crystal phase of oxide and composite oxide which form ceramic composite material from fact that manufacturing condition is controlled, all single crystal and 2 phase being single crystal, other phase phase of polycrystalline and the one being single crystal, other phase can acquire ceramic material where the polycrystalline and all phase consist of each combination of polycrystalline. In each case sufficient ones are given to characteristic, but phase of at least one being single crystal from viewpoint of strength, it is desirable and to exist, phase of two or more being single crystal, if exists furthermore it is desirable. Furthermore, regarding to this invention, "single crystal" with, it means the crystal structure of state where only diffraction peak from specific crystal surface is observed in x-ray diffraction analysis. In in coagulant of ceramic composite material of this invention, A phase is crystal phase which consists of - aluminum oxide alone. B phase composite oxide of aluminum oxide and rare earth metal oxide, is crystal phase which consists of or aluminum oxide and of composite oxide of rare earth metal oxide and the zirconium oxide. As rare earth metal oxide, you can list  $Y_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$  etc. aluminum oxide and rare earth metal oxide form composite oxide which possesses garnet structure and the perovskite structure or other structure according to types of rare earth metal. for example yttrium oxide and erbium oxide form composite oxide of garnet structure, gadolinium oxide forms the composite oxide of perovskite structure. It is a ceramic composite material which in each case is superior in strengthwise, but the composite oxide of garnet structure especially is superior in point of heat resistance. It is possible, as for composite oxide of aluminum oxide and rare earth metal oxide of the B phase, relatively easily other metal oxide solid solution (Also substitution includes. ), it can exist the solid solution is done zirconium oxide as composite oxide of three elements which. C phase consists of zirconium oxide alone phase, or is constituted from composite oxide of the or zirconium oxide and rare earth metal oxide. Especially, because as for zirconium oxide yttrium oxide

and cerium oxide or other rare earth metal oxide (However, as for Pr and Lu it is said that stabilizing effect is small.) doing, the solid solution, it is known, that it is stabilized according to amount of solid solution the composite oxide of these rare earth metal oxide is ideal. When zirconium oxide it is stabilized by rare earth metal oxide, mechanical strength improves. Therefore, although with ceramic composite material of this invention zirconium oxide is stabilized, it is desirable for rare earth metal oxide of sufficient specific gravity to be included. Especially, composition which is called partially stabilized zirconia and complete stabilized zirconia especially is desirable. But, it is not case that it is limited in these. In addition, adding oxide other than oxide which is formed, the solid solution or it precipitates ceramic composite material of this invention, to at least one of the oxide which forms ceramic composite material of this invention, or existing in interface of phase, mechanical property and thermal property also it is possible to change. Especially, solid solution doing calcium oxide and magnesium oxide etc in zirconium oxide, because there is action which is stabilized, it is a preferred additive.

【0008】最終製品中の各金属の存在形態が酸化物であること、及び、製造においては減圧下空気における高温の工程を通ることから、本発明の複合材料の原料としては、各種金属塩等の使用も可能であるが、重量減少が少なく有害物質を出さないこと、及び入手の容易さ等種々の要因から、当然、酸化物が最も好ましい出発原料物質である。

[0008] Existing shape of each metal in final product being oxide, it is, Also various metal salt or other uses are possible from fact that it passes by step of high temperature in air under vacuum regarding and producing, as starting material of composite material of the this invention,, but weight reduction does not put out harmful substance little, it is from the various factor, a starting material substance where such as naturally, oxide is most desirable and availability.

【0009】原料酸化物の混合は、一般的に行われている粉体混合方法が、乾式、湿式を問わず利用できるが、アルコールを媒体とするボールミル方法が最も好ましい混合方法である。

[0009] Powder mixing method which is done generally, can utilize mixture of the starting material oxide, regardless of dry type and wet type, but it is a mixing method where the ball mill method which designates alcohol as medium is most desirable.

【0010】混合を終えた原料粉末は、必要であれば脱媒・乾燥処理を行った後、坩堝に移し、溶融を行う。坩堝はモリブデン製が使用出来る。この溶融温度は組成によって異なるが、例えば  $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$  の場合、 $1900 \sim 2000^\circ C$  である。加熱の雰囲気は空気中でよいが、雰囲気圧力は減圧下で行うのが好ましく、 $300 \text{ Torr}$  以下、好ましくは  $10 \text{ Torr}$  以下とするのが良い。溶融は所定温度までの加熱が可能であれば公知の加熱方法、例えばアーク溶融炉等を使用して実施できるが、後述する一方向凝固装置を兼用するのも好ましい方法である。

[0010] If it was necessary, after doing deviation from cracking \* drying, it moves starting powder which finishes mixture, to crucible, melts. crucible can use molybdenum make. This melt temperature differs depending upon composition, but in case of for example  $Al_2O_3$ , the  $Y_2O_3$  and  $ZrO_2$ , it is a  $1900$  to  $2000^\circ C$ . atmosphere of heating in air, but as for atmospheric pressure power it is desirable to do under vacuum, it is good to make  $300 \text{ Torr}$  or less and the preferably  $10 \text{ Torr}$  or less. But melting if heating to specified temperature is possible, using heating method and for example arc melting furnace etc of public knowledge, it can execute, combining unidirectional solidification equipment which it mentions later is preferred method.

【0011】得られた原料固体については、一方向凝固装置にセットし、再度融解させ、溶融物を熱源から

[0011] While setting to unidirectional solidification equipment concerning starting material solid which it

下方に遠ざけながら冷却凝固させる一方向凝固処理を加える。この時、溶融物の熱源からの相対的移動が可能であれば、原料融解に使用した装置をそのまま使用し、引き続き一方向凝固処理を加えて本件発明の凝結体を得ることが出来る。溶融物を自然凝固させた後、一旦取り出し、一方向凝固用の装置に移し替え、再度融解させた後、一方向凝固処理を加えることも出来る。この場合には、融解装置から取り出した凝固体を粉碎処理を加え、粉碎物を再度、凝固用坩堝に仕込んで一方向凝固させても良い。

【0012】一方向凝固においては、例えば、溶融物の入った坩堝を熱源から下方に一定速度で遠ざけながら凝結させるが、熱源に対する溶融物の移動は相対的なものであり、熱源を上方に動かしても良いし、逆に熱源は固定し坩堝を下方に動かしても良い。移動は、左右に行うことも出来る。一方向凝結における坩堝の熱源に対する相対移動速度、すなわちセラミック複合材料の成長速度は、速すぎると気泡またはボイドの生成を招き、高温下における機械的特性に優れたセラミック複合材料が得られず、逆に遅すぎると生産性が低くなる問題が生じることから、500mm/時間以下、好ましくは1~100mm/時間の範囲で、成分組成に応じて設定することになる。

【0013】一方向凝固は、減圧下で行うことが好ましい。強度発現に悪い影響を与える、凝固体中のコロニー、気泡の発生を抑制することが出来るからである。10<sup>-3</sup>Torr以下の雰囲気は特に好ましく、凝固体中のコロニー、気泡の生成が、電子顕微鏡では観察されなくなる程度にまで抑制出来る。

【0014】一方向凝固は、公知の方法・装置を使用して行うことができる。高周波誘導コイルを使用し金属製坩堝で加熱する方法・装置が好適に使用できるが、坩堝又はヒーターの少なくとも一方が上下方向又は左右方向に移動可能にされる。また、真空ポンプに接続され、坩堝の置かれた雰囲気を実定圧まで減圧できる構造となっているものが好ましい。坩堝のみを排気ラインに接続された円筒状容器に入れ、容器外部からの加熱が可能な構造にしても良いし、全体を、系内の減圧が可能なチャンバー内にセットしても良い。尚、一方向凝固における条件のコントロールの方法、すなわち、雰囲気圧力及び温度、及び坩堝の移動速度調整は、公知の方法で行うことが出来る。

acquires, melting for second time, keeping distance melt from heat source in downward direction it adds unidirectional solidification treatment which cooling and coagulation is done. If this time, relative movement from heat source of melt is possible, equipment which is used for starting material melting can that way be used, cementation body of this case invention can be acquired including unidirectional solidification treatment continuously. After natural solidification, it removes melt once, transfers to equipment for the unidirectional solidification, for second time after melting, it is possible also to add unidirectional solidification treatment. In this case, for second time, inserting milled product in crucible for solidification coagulant which is removed from melting apparatus including the pulverizing process, unidirectional solidification it is good doing.

[0012] Regarding unidirectional solidification, while from heat source in downward direction keeping distance crucible where for example melt enters with constant rate cementation it does, but movement of melt for heat source is relative ones, it is good moving heat source to upward direction and conversely it locks heat source and is good moving crucible to downward direction. Movement can also do on left and right. It confronts heat source of crucible in one direction cementation relative positioning speed, namely growth rate of ceramic composite material, when speed it passes, causes the formation of gas bubble or void, when ceramic composite material which is superior in mechanical property in under high temperature is not acquired, is too slow conversely from fact that problem where productivity becomes low occurs, below 500 mm/hr, in range of preferably 1 to 100 mm/hr, it means to set according to component composition.

[0013] As for unidirectional solidification, it is desirable to do under vacuum. Effect which is bad to strength manifestation is produced, because colony in the coagulant, it can control occurrence of gas bubble. atmosphere of 10<sup>-3</sup> Torr or less especially is desirable, colony in the coagulant, formation of gas bubble, can control with electron microscope to extent which stops being observed.

[0014] Using known method \* equipment, to do it is possible unidirectional solidification. You can use high frequency induction coil and you can use for ideal method \* equipment which is heated with metallic crucible, but at least one of crucible or heater in the up/down direction or left and right directions makes movable. In addition, it is connected by vacuum pump, those which become the structure which to specified pressure vacuum it is possible atmosphere which the crucible is placed are desirable. Only crucible inserts in cylinder container which is connected to gas exhaust line, to structure whose heating from container outside is possible is good and, it is good setting entirety, inside

【0015】凝固体中で各相は複雑な形状をとる。A、B、Cの各相は、島状にも存在しえるが、一般的に三次元的連続組織を形成することができ、実質的に三次元的連続組織をしている可能性が高い。凝固体の電子顕微鏡による観察結果からは、凝固体中において、少なくともB相は凝固方向に配向して発達していると考えられる。また、B相については、組成、条件によっては凝固方向と垂直な方向への発達も認められ、この場合にはB相による3次元のネットが形成されていると見られる。B相間の空隙に存在するA、C相の形状についても、現時点ではハッキリしないが、A相は、B相同様、凝固方向にまたは凝固方向及び凝固方向と垂直な方向へ発達し3次元のネットを形成しているとも見えるし、B相、C相間の空隙を埋めるマトリックスとも見える。C相はB相同様、凝固方向に発達している様に見える。このような凝固体中の結晶相の構造は、構成酸化物の種類、凝固条件などによって制御することができる。尚、本発明で言う凝固方向とは、一方向凝固工程における、熱源に対する溶融物すなわち坩堝の移動方向を意味する。

【0016】本発明において凝固体形状で得られるセラミックス複合材料は、そのまま使用対象に使用することができる。また、本発明において凝固体形状で得られるセラミックス複合材料は、使用対象に対応したサイズ、形状に加工した後、部材として、また、必要に応じて他の部材と組合わせて、使用出来る。また、繊維状或いは粉末状にして、超合金或いは各種セラミックスの分散強化材として使用することも出来る。

【0017】

【実施例】以下に、具体的例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

#### 実施例 1

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 (純度: 99.99%)、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末 (純度: 99.999%)、 $\text{ZrO}_2$  粉末 (純度: 99.99%) をエタノール媒体中で24時間湿式ボールミル混合した後エタノールを除去して、原料酸化物の混合粉末を得た。配合比は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 65.8/15.6/18.6$  モル

chamber where vacuum of the inside of system is possible. Furthermore method of controlling condition in unidirectional solidification. Can adjust namely, atmospheric pressure power and temperature, and crucible mobility rate, to do with known method.

[0015] Each phase takes complex form in coagulant. Each phase of A,B,C can exist even in island, but it is possible generally to form three-dimensional continual structure, possibility which does three-dimensional continual structure substantially is high. At least as for B phase orientation doing in solidification direction, it is thought from observed result due to electron microscope of coagulant in coagulant, that it has advanced. In addition, also solidification direction and advancement to vertical direction are recognized concerning B phase, depending upon composition and the condition, in this case it is seen that mesh of 3 dimensional due to the B phase is formed. Concerning shape of A and C phase which exist in the gap between B phase, with now it is not clear. A phase, or advances B phase in same way and solidification direction to solidification direction and solidification direction and vertical direction mesh of the 3 dimensional is formed also is visible and, also matrix which buries the gap between B phase and C phase is visible. C phase is visible in order to have advanced B phase in same way and solidification direction. It can control structure of crystal phase in this kind of coagulant, with the types and solidification condition etc of constitution oxide. Furthermore solidification direction as it is called in this invention, in unidirectional solidification step, movement direction of melt namely crucible for the heat source is meant.

[0016] Regarding to this invention, you can use for use object ceramic composite material which is acquired with coagulant shape, that way. In addition, regarding to this invention, as for ceramic composite material which is acquired with coagulant shape, after processing in size and shape which correspond to use object, as member, in addition, you can use combining with according to need other member. In addition, it can also use to fiber or powder, as superalloy or dispersion strengthening material of various ceramic.

[0017]

[Working Example(s)] Below, concrete example is shown, this invention is explained furthermore in detail.

#### Working Example 1

-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder (purity: 99.99%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powder (purity: 99.999%) and  $\text{ZrO}_2$  powder (purity: 99.99%) 24 hours wet ball mill after mixing, in the ethanol medium removing ethanol, it acquired mixed powder of starting material oxide. proportion is  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 65.8/15.6/18.6$  mole%. mixed powder was inserted in

ル%である。混合粉末をモリブデン坩堝に仕込み、坩堝を加熱炉にセットした。加熱炉は、高周波誘導コイルと、該コイルを貫通して上下移動可能な坩堝支持台より構成され、全体は、真空ポンプに接続され系内の減圧雰囲気化が可能となっているチャンパー内に設置されている。

【0018】溶融は減圧下で行った。真空ポンプを使用し、チャンパー内を $10^{-5}$ Torrに維持しながら高周波コイルを用いて誘導加熱し、坩堝内の混合粉末を溶融した。パイロメータで測定された坩堝内溶融物の温度は、 $1900^{\circ}\text{C}$ であった。一方向凝固は、上記融解物をチャンパーから取り出すことなく、溶融時と同一雰囲気下で坩堝を $50\text{ mm/時間}$ の速度で降下しながら一方向凝固させ、目的とする凝固体を得た。

【0019】得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図1に示す。図1(ア)は2000倍、図1(イ)は5000倍の写真である。図1(ア)(イ)において、黒色部分が $\alpha$ -アルミナ相、灰色部分がYAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )相、白色部分がイットリアを含んだジルコニア相である。白色部分は主にYAG相の周囲とアルミナ相の中に島状に観測される。また、電子顕微鏡写真で観察する限り、この凝固体には何れの相においてもコロニーや粒界相が存在せず、更に気泡やボイドも存在しない、すなわち構造的には欠陥のない組織より成り立っている。

【0020】凝固体を粉砕して得られた粉末のX線回折パターンを図2に示す。この図から、上記凝結体の構成相が、 $\alpha$ -アルミナ、YAG及びイットリアを含んだジルコニア相から成ることが確認される。図3には、凝固体の凝固方向に垂直な面のX線回折結果を示す。 $\alpha$ -アルミナ相の(300)面、YAGの(400)面、(800)面、イットリアが固溶したジルコニア相の(200)、(220)、(400)面の存在が確認される。この結果から、 $\alpha$ -アルミナ相及びYAG相は単結晶体であり、イットリア固溶ジルコニア相は多結晶体で存在することが分かる。

【0021】粉砕物については、更に、マックスイエンス社製の高温X線回折装置を使用し、昇温しながらX線回折を行い、高温領域における相変化について検討した。図4にその結果を示す。室温(RT)と $1500^{\circ}\text{C}$ では差異は認められず、本凝固体の構成各相が、室温 $\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では、相変化を起こさないことを示している。通常、ジルコニアセラミック

molybdenum crucible, crucible was set to furnace. furnace, penetrating high frequency induction coil and said coil, is formed from the up and down movement possible crucible support table, entirety is connected by vacuum pump and is installed inside chamber where vacuum atmosphere conversion of inside of system becomes possible.

【0018】It melted under vacuum. While using vacuum pump, maintaining inside chamber in  $10^{-5}$  Torr the inductive heating it did making use of high frequency coil, melted mixed powder inside the crucible. temperature of melt inside crucible which was measured with the pyrometer was  $1900^{\circ}\text{C}$ . unidirectional solidification while under same atmosphere as time of melting falling crucible with rate of  $50\text{ mm/hr}$ , without removing the above-mentioned molten substance from chamber, unidirectional solidification doing, acquired the coagulant which it makes objective.

【0019】In solidification direction of coagulant which it acquires electron microscope photograph of the perpendicular cross section organization is shown in Figure 1. As for Figure 1(J1) 2000 time, as for Figure 1(jp1) it is a photograph of 5000 time. In Figure 1(J1)(jp1), black portion - alumina phase and ash color portion YAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) phase, is the zirconia phase to which white portion includes yttria. white portion is observed to island to periphery of YAG phase and in the alumina phase mainly. In addition, if you observe with electron microscope photograph, regarding whichever phase the colony and grain boundary phase do not exist in this coagulant, furthermore either the gas bubble and void do not exist, namely in structural it has consisted from structure which does not have defect.

【0020】Powder fragment doing coagulant, it shows X-ray diffraction pattern of powder which it acquires in Figure 2. From this figure, constituent phase of above-mentioned cementation body is verified, consisting of zirconia phase which includes  $\alpha$ -alumina, the YAG and yttria. In Figure 3, X-ray diffraction result of perpendicular plane is shown in solidification direction of the coagulant. (300) aspect of  $\alpha$ -alumina phase, (400) aspect and (800) aspect of the YAG, yttria is verified (200), (220), existence of (400) aspect of the zirconia phase which solid solution is done. From result,  $\alpha$ -alumina phase and YAG phase are single crystal body, as for yttria solid solution zirconia phase it understands that it exists with polycrystal.

【0021】Concerning milled product, while furthermore, using high temperature X-ray diffractometer of Mac Science Co., make temperature rise doing it did X-ray diffraction, it examined concerning the phase change in high temperature region. Result is shown in Figure 4. With room temperature (RT) and  $1500^{\circ}\text{C}$  as for difference it is not recognized, constitution each phase of

スは、高温において単斜晶系から正方晶系への転移が起こり、機械的特性の低下が問題となるが、本発明の凝固体では、イットリアの存在によってジルコニアが安定化され、ジルコニア相転移の問題が解決されているものと考えられる。

【0022】凝固体から3mm×4mm×36mmのテストピースを切出し、インストロン社製、超高温素材物理特性評価システムを使用し、高温における3点曲げ強度を測定した。測定結果を表1に示す。本材料が、1700℃においても、720MPaの曲げ強度を有していることが分かる。尚、3点曲げ強度測定は、他のサンプルについても、ここに示すものと同様の方法で行った。

【0023】

【表1】

表1

	温度 (℃)	強度 (MPa)
実施例1	1600	750
"	1700	720
実施例2	1600	800
"	1700	760
"	1800	700
比較例1	1600	350
"	1700	320
比較例2	1600	500
"	1700	380
比較例3	1600	410
"	1700	370

【0024】比較例1

ここでは、ジルコニア量を本発明の範囲外に設定した例を示す。希土類酸化物として酸化エルビウムを使用した例を示す。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の配合比を74.4/17.6/8.0モル%とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図5に示す。凝固体組織中に、50~200μmの粗大粒が観察されるが、この粗大粒は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相およびYAG相の2相から成り、 $\text{ZrO}_2$ （又は $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 複合酸化物）相を含まないことが

this coagulant, with temperature range of room temperature to 1500 °C, has shown fact that phase change is not caused. usually, as for zirconia ceramic, rearrangement to cubic system happens from monoclinic in high temperature, decrease of mechanical property becomes problem, but with coagulant of this invention, zirconia is stabilized by the existence of yttria, it is thought thing where problem of the zirconia phase transition is solved.

[0022] Cutting test piece of 3 mm X 4 mm X 36 mm from coagulant, you used Instron supplied and the ultrahigh temperature material physical property appraisal system, you measured 3-point bending strength in high temperature. measurement result is shown in Table 1. This material, regarding 1700 °C, having possessed flexural strength of the 720 MPa you understand. Furthermore it measured 3-point bending strength, concerning other sample, with method which is similar to those which are shown here.

[0023]

[Table 1]

[0024] Comparative Example 1

Here, example which sets amount of zirconia to out of range of this invention is shown. Example which uses erbium oxide as rare earth oxide is shown. Other than designating proportion of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  as 74.4/17.6/8.0 mole%, coagulant was acquired with method which is similar to Working Example 1. in clotting direction of coagulant which is acquired electron microscope photograph of perpendicular cross section organization is shown in Figure 5. coarse grain of 50 to 200 μm is observed in coagulant structure, but this

確認されている。この複合材料の3点曲げ強度測定結果を表1に示す。1600℃においても350MPaの強度しか示さず、実施例1の材料に比し、この材料が特性的に劣ることが分かる。

#### [0025] 実施例2

ここでは希土類酸化物として酸化エルビウムを使用した例を示す。イットリアに代えて酸化エルビウム ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、純度: 99.999%) を使用し、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{Er}_2\text{O}_3$  /  $\text{ZrO}_2$  の配合比を 65.9 / 15.4 / 18.7 モル% とし、且つ、一方向凝固工程における坩堝の降下速度を 20 mm / 時間とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図6に示す。図6において、黒色部分が  $\alpha$ -アルミナ相であり、大きな白色部分が  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  の組成を有するエルビウムアルミニウムガーネット (以下、EAG と称す) 相である。また、EAG 相の周囲に存在しあるいは小さな点状に見える白色部分が酸化エルビウムを含んだジルコニア相である。この凝固体においても実施例1の凝固体同様、コロニーや粒界相の存在は確認されず、また気泡やポイドの存在も確認されず、構造的には欠陥のない組織より成り立っていることが分かる。

[0026] 図7には、凝固体の凝固方向に垂直な面のX線回折パターン測定結果を示す。観測される回折ピークは、 $\alpha$ -アルミナ相の(006)面、EAGの(400)面及び(800)面、酸化エルビウムが固溶したジルコニア相の(200)面が測定された。このことから  $\alpha$ -アルミナ相、EAG相、酸化エルビウム固溶ジルコニア相は単結晶で存在することが分かる。該材料の、3点曲げ強度測定結果を表1に示す。1700℃においても、760MPa以上の強度を有する。

#### [0027] 比較例2

ここでは、希土類酸化物を構成成分として含まない場合の例を示す。イットリアを添加せず、 $\alpha$ -アルミナ / ジルコニアの仕込み比を 62.0 / 38.0 モル% とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。この凝固体についても、昇温しながらX線回折を行い、高温領域における相変化について検討した。結果

coarse grain consists of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase and 2 phases of YAG phase, it is verified that  $\text{ZrO}_2$  ( or  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  compound oxide ) phase is not included. 3-point bending strength measurement result of this composite material is shown in Table 1. Only strength of 350 MPa it shows regarding 1600 °C, compares to the material of Working Example 1, it understands that this material is inferior to the characteristic.

#### [0025] Working Example 2

Here example which uses erbium oxide as rare earth oxide is shown. Replacing to yttria, you used erbium oxide ( $\text{Er}_2\text{O}_3$  and purity :99.999 % ), designated proportion of the  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{Er}_2\text{O}_3$  /  $\text{ZrO}_2$  as 65.9/15.4/18.7 mole%, other than designating lowering rate of crucible in and unidirectional solidification step as 20 mm /hr, you acquired coagulant with the method which is similar to Working Example 1. in solidification direction of coagulant which is acquired electron microscope photograph of perpendicular cross section organization is shown in Figure 6. In Figure 6, black portion is  $\alpha$ -alumina phase, is erbium aluminum garnet (Below, it names EAG. ) phase where the big white portion has composition of  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . In addition, it exists in periphery of EAG phase and or it is a zirconia phase to which white portion which is visible in small point includes the erbium oxide. Existence of coagulant similarity, colony and grain boundary phase of Working Example 1 is not verified regarding this coagulant, in addition either existence of the gas bubble and void is not verified, in structural it understands from structure which does not have defect that it has consisted.

[0026] In Figure 7, X-ray diffraction pattern measurement result of perpendicular plane is shown in solidification direction of the coagulant. As for diffraction peak which is observed, (006) aspect of  $\alpha$ -alumina phase, the (400) aspect and (800) aspect of EAG, erbium oxide was measured the (200) surface of zirconia phase which solid solution is done.  $\alpha$ -alumina phase, as for EAG phase and erbium oxide solid solution zirconia phase it understands from this that it exists with single crystal. 3-point bending strength measurement result of said material is shown in Table 1. Regarding 1700 °C, it possesses strength of 760 MPa or greater.

#### [0027] Comparative Example 2

Here, example when it does not include rare earth oxide as ingredient is shown. yttria was not added, other than designating addition ratio of  $\alpha$ -alumina / zirconia as 62.0/38.0 mole%, coagulant was acquired with method which is similar to Working Example 1. Concerning this coagulant, while temperature rise doing, it did X-ray

を図 8 に示す。この凝固体の 3 点曲げ強度測定結果を表 1 に示す。1600℃においても 380MPa の強度しか示さず、実施例の材料に比し、この材料が特性的に劣ることが分かる。なお、この比較例では、ジルコニアが希土類酸化物で安定化されていないために、800℃で正方晶系の回折ピークが観測され始め、ジルコニアの相転移の生起が確認された。比較例 3

ここではアルミナと希土類酸化物としてのイットリア ( $Y_2O_3$ 、純度：99.999%) のみを使用し、 $\alpha-Al_2O_3/Y_2O_3$  の配合比を 82.0/18.0 モル%と、且つ、一方向凝固工程における坩堝の降下速度を 20mm/時間とした以外は、実施例 1 と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図 9 (ア) に示す。図 9 (ア) において、黒色部分が  $\alpha$ -アルミナ相であり、大きな白色部分が  $Y_3Al_5O_{12}$  の組成を有するイットリウムアルミニウムガーネット (YAG) 相である。各結晶相の寸法が  $10\mu m \sim 100\mu m$  であり、本発明の実施例を示す図 1 の写真を図 9 (ア) と同一縮尺で示した図 9 (イ) と比較すると、本発明の凝固体の組織の微細さが明らかである。この凝固体の 3 点曲げ強度の測定結果も表 1 に示す。

#### [0028]

【発明の効果】本発明のセラミックス複合材料は、高温強度、熱安定性が飛躍的に改善されたものであり、大気中 1700℃の高温においても約 700MPa 以上の高い曲げ強度を示すものの提供も可能である。これは従来存在しなかったものである。ジェットエンジンや発電用タービンのタービンブレードを始めとする、過酷な雰囲気曝される各種高温材料として大きな改善効果をもたらす。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に属する複合材料例の、凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。

【図 2】同材料の室温における粉末 X 線回折パターン

diffraction, it examined concerning phase change in high temperature region. result is shown in Figure 8. 3-point bending strength measurement result of this coagulant is shown in Table 1. Only strength of 380 MPa it shows regarding 1600 °C, compares to the material of Working Example, it understands that this material is inferior to the characteristic. Furthermore, with this Comparative Example, zirconia being rare earth oxide, because it has not been stabilized, diffraction peak of cubic system started being observed with 800 °C, occurrence of phase transition of zirconia was verified. Comparative Example 3

Here only yttria ( $Y_2O_3$  and purity :99.999 %) as alumina and rare earth oxide was used, proportion of  $-Al_2O_3/Y_2O_3$  other than designating lowering rate of crucible in the 82.0/18.0 mole% and and unidirectional solidification step as 20 mm/hr, coagulant was acquired with method which is similar to Working Example 1. in solidification direction of coagulant which is acquired electron microscope photograph of perpendicular cross section organization is shown in Figure 9 (J1). In Figure 9 (J1), black portion is - alumina phase, is yttrium aluminum garnet (YAG) phase where the big white portion has composition of  $Y_3Al_5O_{12}$ . dimension of each crystal phase is 10 m to 100 m, when photograph of Figure 1 which shows Working Example of this invention as Figure 9 (J1) is compared with the Figure 9 (J2) which is shown with same reduced scale, fine of structure of the coagulant of this invention is clear. It shows also measurement result of 3-point bending strength of this coagulant in Table 1.

#### [0028]

[Effects of the Invention] Ceramic composite material of this invention is something where high temperature strength and heat stability are improved rapidly, regarding high temperature of 1700 °C in atmosphere also offer of those which show flexural strength whose approximately 700 MPa or greater is high is possible. This is something which does not exist until recently. Big improvement effect is brought as various high temperature material which begin turbine blade of the jet engine and electricity generating turbine, are exposed to severe atmosphere.

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] Electron microscope photograph which is replaced to drawing which shows structure of the perpendicular cross section, in solidification direction of composite material example which belongs to the this invention.

[Figure 2] Powder X-ray diffraction pattern in room temperature



【図3】同材料の凝固方向に垂直な面のX線回折パターン。

【図4】同材料の高温領域における粉末X線回折パターン。

【図5】本発明に属さない複合材料例の、凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。

【図6】本発明の複合材料他の例の、凝固体の凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。

【図7】同材料の凝固方向に垂直な面のX線回折パターン。

【図8】本発明に属さない複合材料他の例の、高温領域における粉末X線回折パターン。

【図9】比較例及び実施例の複合材料例の、凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。

mperature of same material.

[Figure 3] In solidification direction of same material X-ray diffraction pattern of perpendicular plane.

[Figure 4] Powder X-ray diffraction pattern in high temperature region of same material.

[Figure 5] Electron microscope photograph which is replaced to drawing which shows structure of the perpendicular cross section, in solidification direction of composite material example which does not belong to this invention.

[Figure 6] Electron microscope photograph which is replaced to drawing which shows structure of the perpendicular cross section, in solidification direction of coagulant of composite material other example of this invention.

[Figure 7] In solidification direction of same material X-ray diffraction pattern of perpendicular plane.

[Figure 8] Powder X-ray diffraction pattern in, high temperature region of composite material other example which does not belong to this invention.

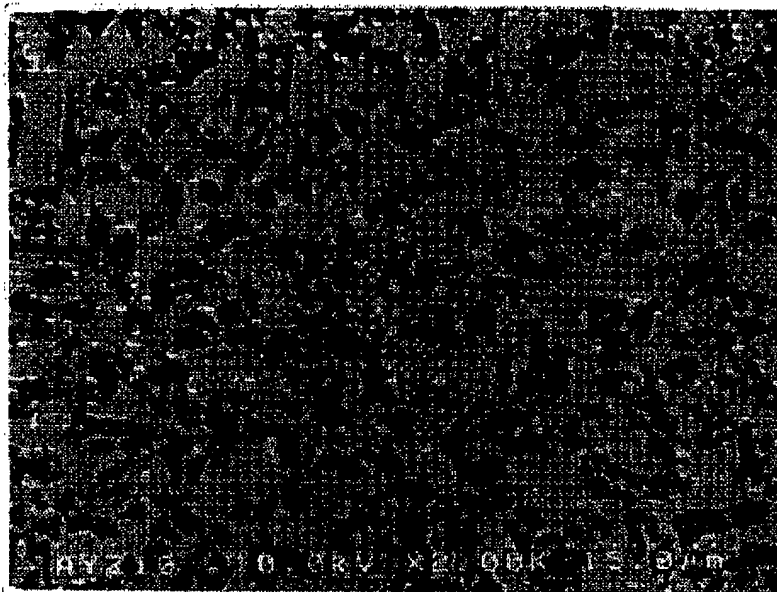
[Figure 9] Electron microscope photograph which is replaced to drawing which shows structure of the perpendicular cross section, in solidification direction of composite material example of Comparative Example and Working Example.

【図 1】

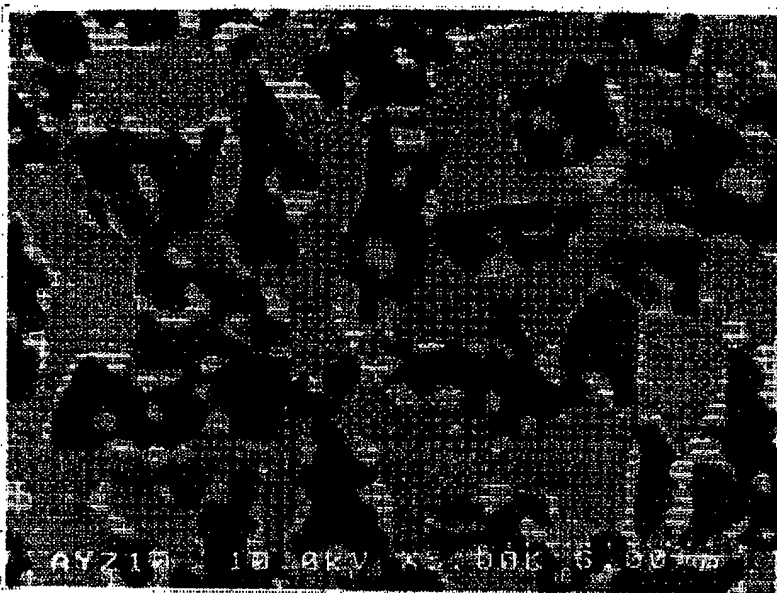
[Figure 1]

図 1

(ア)



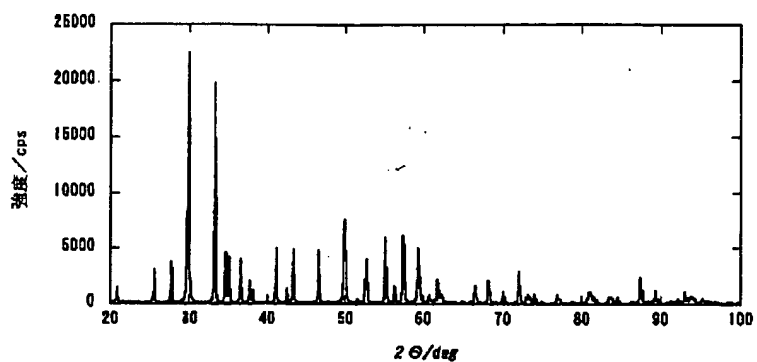
(イ)



【図 2】

[Figure 2]

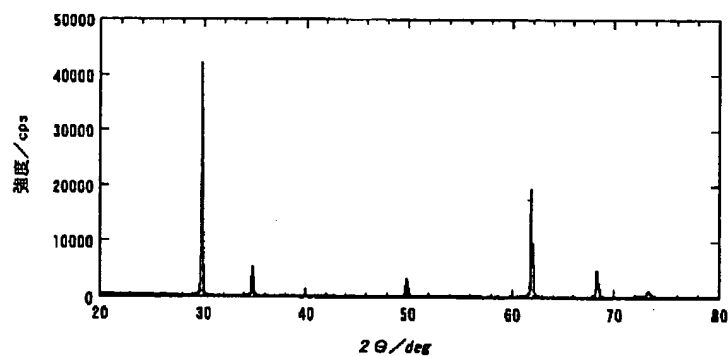
図 2



【図 3】

[Figure 3]

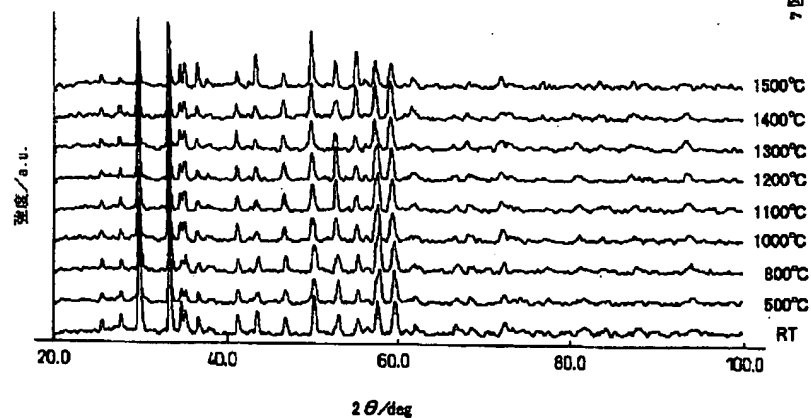
図 3



【図 4】

[Figure 4]

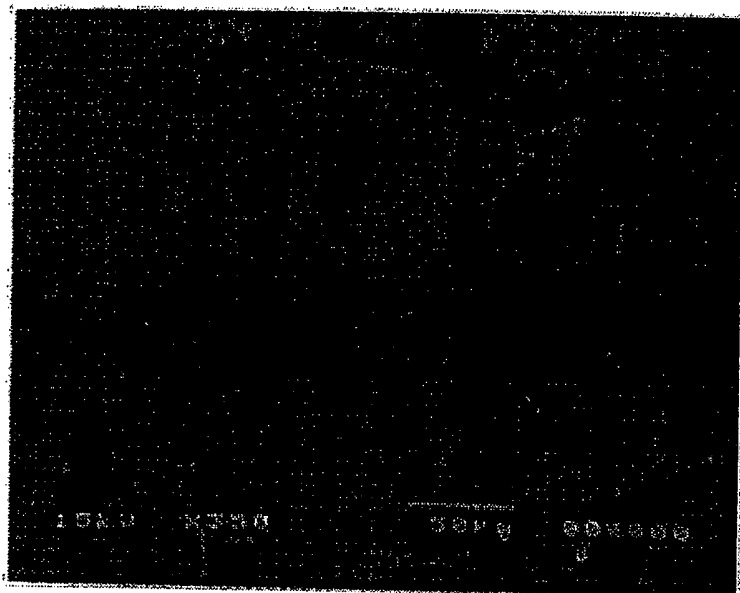
図 4



【図5】

[Figure 5]

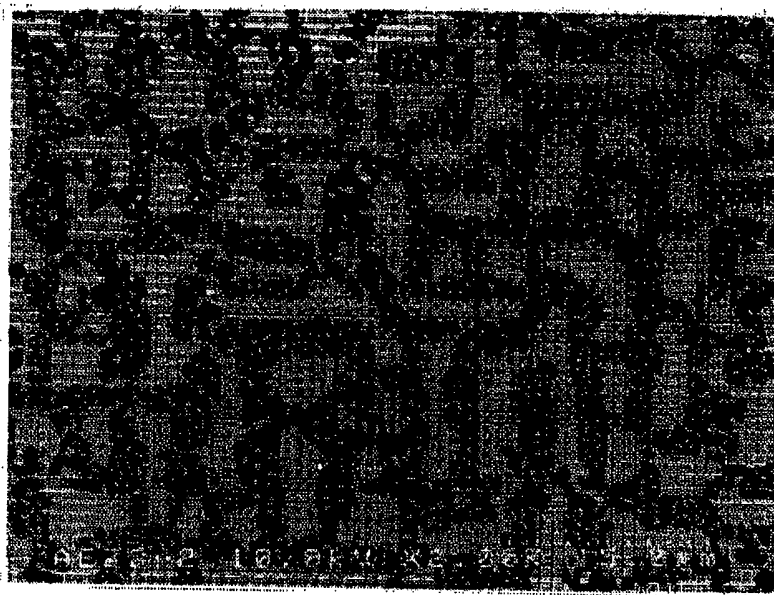
図 5



【図6】

[Figure 6]

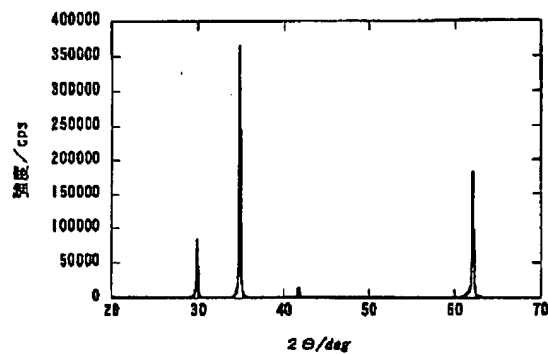
図 6



【図7】

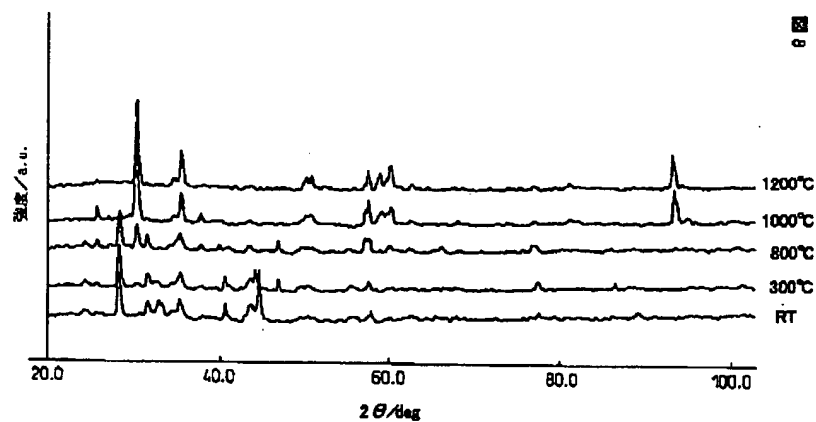
[Figure 7]

図7



【図8】

[Figure 8]

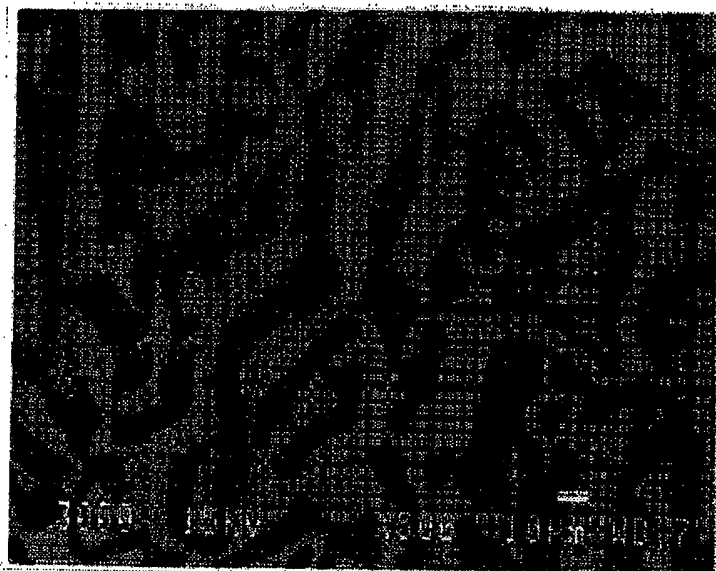


【図9】

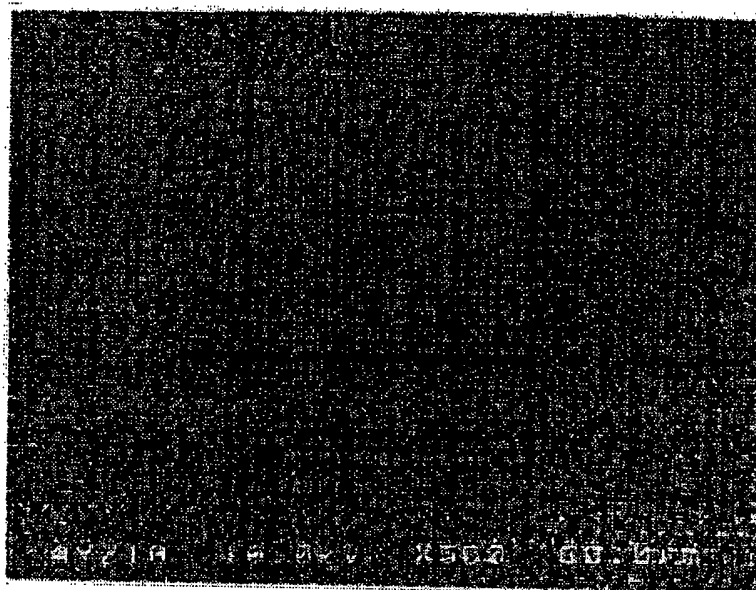
[Figure 9]

図9

(P)



(Y)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-294480  
(P2001-294480A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 4 B 35/10		C 2 2 C 29/12	4 G 0 3 0
C 2 2 C 29/12		C 0 4 B 35/10	E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-108674(P2000-108674)

(22) 出願日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(71) 出願人 594081397

株式会社超高温材料研究所  
山口県宇部市大字沖宇部573番地の3

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社  
山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 和久 芳春

山口県宇部市大字沖宇部573番地の3 株  
式会社超高温材料研究所山口研究所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

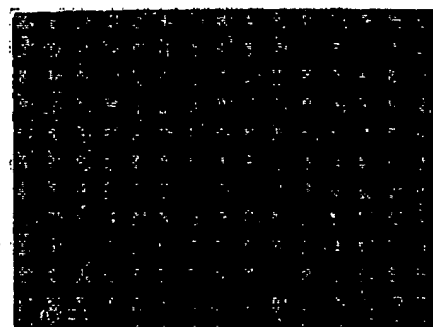
(54) 【発明の名称】 セラミックス複合材料

(57) 【要約】

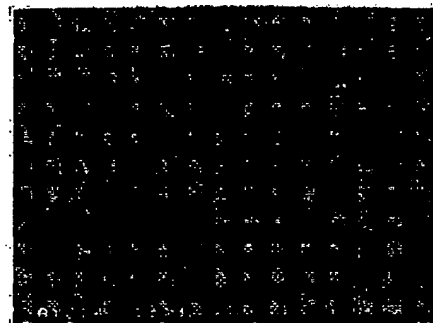
【課題】 1700℃の温度において700MPa以上の曲げ強度を示すセラミックス複合材料の提供を目的とする。

【解決手段】 A) 酸化アルミニウム、B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物、C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、成分化学組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であるセラミックス複合材料。

図1



(ア)



(イ)





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-294480  
(P2001-294480A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 4 B 35/10		C 2 2 C 29/12	4 G 0 3 0
C 2 2 C 29/12		C 0 4 B 35/10	E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-108674 (P2000-108674)	(71) 出願人	594081397 株式会社超高温材料研究所 山口県宇部市大字神宇部573番地の3
(22) 出願日	平成12年4月10日 (2000. 4. 10)	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
		(72) 発明者	和久 芳春 山口県宇部市大字神宇部573番地の3 株 式会社超高温材料研究所山口研究所内
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス複合材料

(57) 【要約】

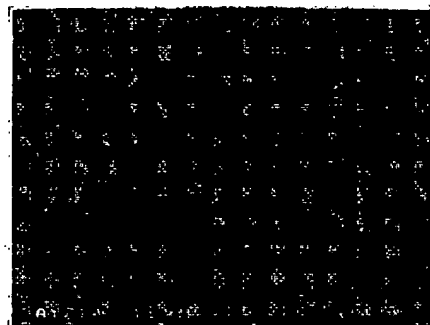
【課題】 1700℃の温度において700MPa以上の曲げ強度を示すセラミックス複合材料の提供を目的とする。

【解決手段】 A) 酸化アルミニウム、B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物、C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、成分化学組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であるセラミックス複合材料。

図1



(イ)



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 酸化アルミニウム (A相)、

B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物 (B相)、

C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物 (C相)、

の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、成分化学組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることを特徴とするセラミックス複合材料。

【請求項2】 前記3相の結晶相が均一に分布し、1相又は2相の結晶相からなる粗大結晶部分がない請求項1に記載のセラミックス複合材料。

【請求項3】 凝固体中にコロニー及びボイドが存在しない請求項1又は2に記載のセラミックス複合材料。

【請求項4】 少なくとも1つの結晶相が単結晶で構成されている請求項1から3までの何れかに記載のセラミックス複合材料。

【請求項5】 前記C相の酸化ジルコニウムが希土類金属又は他の金属の酸化物で安定化されている請求項1から4までの何れかに記載のセラミックス複合材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、室温から高温までの広い温度範囲に亘って機械的強度を維持し、1500℃以上の高温に曝露される環境下においても、構造材料や機能材料としての使用に耐えるセラミックス複合材料に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】高温下で使用可能なセラミックス材料としては、SiC或いはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が期待され、その利用に向けて多くの研究が為されてきた。しかしながら、これらの材料は十分な高温特性を示さず、その実用化はすんでいない。その解決方法の一つとして、SEP社によって開発された化学気相含浸法によるSiC/SiC複合材料が、現時点における世界最高の高温材料として脚光を浴び、その利用についての研究開発が進められている。しかし、この材料は、非酸化物系材料であることから耐酸化特性に限界が在り、その使用温度は1400℃以下とされており、この欠点の克服は本質的に困難である。

【0003】一方、耐酸化特性に優れた材料としては、酸化物系のセラミックスが存在する。しかし、酸化物系セラミックスは、一般的に、高温で容易に変形するため、従来、高負荷の作用する環境下での構造材料としては使えない欠点を有すると考えられている。しかし、酸化物系セラミックスは、逆に、機械的特性を改善しこの欠点を克服すれば、高温構造材料としての幅広い用途が

期待できると考えることもできるものである。

【0004】本発明者等は、高温下における機械的特性が改善された酸化物系セラミックスの開発を進め、既に、酸化アルミニウム相と、酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物から構成される複合酸化物の相との複合相の凝固体から成るセラミックス複合材料を提案してきた (例えば、特開平7-149597号公報、特開平7-187893号公報、特開平8-81257号公報、及び、特開平9-67194号公報)。これらのセラミックス複合材料は、従来の焼結材料の欠点である、高温における強度の低下を克服した点で画期的なものである。しかし、そこで開示されている材料の一つであるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、高温 (1600℃) における曲げ強度は410MPaであり、ガスタービンブレードへの応用を考えると、更に強度を向上することが必要である。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系複合セラミックスは1600℃においても優れた曲げ強度を示すが、この材料は融点が1760℃であるため、1700℃以上の温度で使用できないという問題がある。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来品に比して更に優れた高温強度を示すセラミックス複合材料の提供を目的とする。具体的には、1600℃～1700℃の温度において、例えば700MPa以上の曲げ強度を示すセラミックス複合材料の開発を目的とする。

##### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物、酸化ジルコニウムが単相又は複合酸化物相の凝固体として存在する複合材料が、上記課題の解決されたセラミックス複合材料となることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、

A) 酸化アルミニウム (A相)、

B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物 (B相)、

C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物 (C相)、

の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることを特徴とするセラミックス複合材料に関する。以下に、本発明を詳しく説明する。

##### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のセラミックス複合材料は、化学成分として、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物、及び酸化ジルコニウムからなり、構造的には、こ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 酸化アルミニウム(A相)、  
B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物(B相)、  
C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物(C相)、  
の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、成分化学組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることを特徴とするセラミックス複合材料。

【請求項2】 前記3相の結晶相が均一に分布し、1相又は2相の結晶相からなる粗大結晶部分がない請求項1に記載のセラミックス複合材料。

【請求項3】 凝固体中にコロニー及びボイドが存在しない請求項1又は2に記載のセラミックス複合材料。

【請求項4】 少なくとも1つの結晶相が単結晶で構成されている請求項1から3までの何れかに記載のセラミックス複合材料。

【請求項5】 前記C相の酸化ジルコニウムが希土類金属又は他の金属の酸化物で安定化されている請求項1から4までの何れかに記載のセラミックス複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、室温から高温までの広い温度範囲に亘って機械的強度を維持し、1500℃以上の高温に曝露される環境下においても、構造材料や機能材料としての使用に耐えるセラミックス複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】高温下で使用可能なセラミックス材料としては、SiC或いはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が期待され、その利用に向けて多くの研究が為されてきた。しかしながら、これらの材料は十分な高温特性を示さず、その実用化はすんでいない。その解決方法の一つとして、SEP社によって開発された化学気相浸法によるSiC/SiC複合材料が、現時点における世界最高の高温材料として脚光を浴び、その利用についての研究開発が進められている。しかし、この材料は、非酸化物系材料であることから耐酸化特性に限界が在り、その使用温度は1400℃以下とされており、この欠点の克服は本質的に困難である。

【0003】一方、耐酸化特性に優れた材料としては、酸化物系のセラミックスが存在する。しかし、酸化物系セラミックスは、一般的に、高温で容易に変形するため、従来、高負荷の作用する環境下での構造材料としては使えない欠点を有すると考えられている。しかし、酸化物系セラミックスは、逆に、機械的特性を改善しこの欠点を克服すれば、高温構造材料としての幅広い用途が

期待できると考えることもできるものである。

【0004】本発明者等は、高温下における機械的特性が改善された酸化物系セラミックスの開発を進め、既に、酸化アルミニウム相と、酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物から構成される複合酸化物の相との複合相の凝固体から成るセラミックス複合材料を提案してきた(例えば、特開平7-149597号公報、特開平7-187893号公報、特開平8-81257号公報、及び、特開平9-67194号公報)。これらのセラミックス複合材料は、従来の焼結材料の欠点である、高温における強度の低下を克服した点で画期的なものである。しかし、そこで開示されている材料の一つであるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、高温(1600℃)における曲げ強度は410MPaであり、ガスタービンブレードへの応用を考えると、更に強度を向上することが必要である。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>についても同様に強度を向上する必要がある。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系複合セラミックスは1600℃においても優れた曲げ強度を示すが、この材料は融点が1760℃であるため、1700℃以上の温度で使用できないという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来品に比して更に優れた高温強度を示すセラミックス複合材料の提供を目的とする。具体的には、1600℃～1700℃の温度において、例えば700MPa以上の曲げ強度を示すセラミックス複合材料の開発を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物、酸化ジルコニウムが単相又は複合酸化物相の凝固体として存在する複合材料が、上記課題の解決されたセラミックス複合材料となることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、

A) 酸化アルミニウム(A相)、  
B) 酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物(B相)、  
C) 酸化ジルコニウム、又は、酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物(C相)、  
の3つの酸化物結晶相から構成される溶融凝固体であり、組成が酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることを特徴とするセラミックス複合材料に関する。以下に、本発明を詳しく説明する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のセラミックス複合材料は、化学成分として、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物、及び酸化ジルコニウムからなり、構造的には、こ

れら酸化物が単独で及び／又は他の酸化物との複合酸化物を形成し、夫々が単結晶相または多結晶相として、コロニーや粒界相を生成することなく分散して存在する凝固体である。本発明者らは、酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相を含む2相又は3相以上の酸化物結晶相から構成される凝固体からなるセラミックス複合材料について検討を進める過程で、予想外にも、酸化アルミニウム相と、希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相と共に、酸化ジルコニウム又は酸化ジルコニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相を特定範囲内の量だけ共存させると、従来の凝固体セラミックス複合材料と比べて顕著に微細化された結晶組織が得られると共に、1700℃の高温強度も顕著に向上することが可能であることを見出し、本発明を完成した。酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相の2相から構成される凝固体では、各結晶相の寸法は一般的に10 $\mu$ m～250 $\mu$ mの大きさであるのに対して、本発明の3相系では一般的に0.1～10 $\mu$ mの大きさの微細な組織が得られ、この結晶組織の相違は、例えば、図1（実施例）と図9（従来例）の顕微鏡写真を比較対照すれば明らかである。本発明者らの検討によれば、理由は明らかでないが、酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相に対して、特定範囲内の量の酸化ジルコニウム又は酸化ジルコニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相が加わることにより、凝固体の結晶組織が顕著に微細化された。具体的には、このような微細な結晶組織を得るためには、凝固体の化学成分組成が、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることが必要である。上記範囲を外れると、1相又は2相からなる粗大結晶部分が発生して均一に微細な結晶組織を得ることはできない。本発明のセラミックス複合材料の化学組成としては、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムの三元共晶組成であると、粗大結晶部分の発生をより容易に抑制できる点で、最も好ましい。また、各成分組成がこの範囲内であれば、三元共晶組成から外れても、作製条件を変えることにより均一な組織を得ることが可能であるが、外れの程度が大きくなる程、均一組織の確保はより困難になることから、各成分組成が、三元共晶組成から±5モル%以内の範囲にあるのが好ましく、三元共晶組成であるのが特に好ましい。本発明のセラミックス複合材料は、製造条件を制御することによりコロニー、ポイドのない均一な結晶組織とすることができる。また一般的な焼結体に存在する粒界相は存在しない。さらに、製造条件を制御することにより、セラミックス複合材料を構

成する酸化物及び複合酸化物の3つの結晶相は、全てが単結晶、2つの相が単結晶で他の相が多結晶、1つの相が単結晶で他の相が多結晶、全ての相が多結晶の各組合せからなるセラミックス材料を得ることができる。何れも特性的に十分なものを与えるが、強度の観点からは少なくとも一つの相が単結晶で存在することが望ましく、二つ以上の相が単結晶で存在すれば更に好ましい。なお、本発明において「単結晶」とは、X線回折分析において特定の結晶面からの回折ピークのみが観察される状態の結晶構造を意味する。本発明のセラミックス複合材料の凝固体中において、A相は $\alpha$ -酸化アルミニウム単独からなる結晶相である。B相は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物からなる結晶相である。希土類金属酸化物としては、 $Y_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Pr_6O_{11}$ などが挙げられる。酸化アルミニウムと希土類金属酸化物は、希土類金属の種類に応じてガーネット構造、ペロプスカイト構造などの構造を有する複合酸化物を生成する。例えば、酸化イットリウム、酸化エルビウムはガーネット構造の複合酸化物を生成し、酸化ガドリニウムはペロプスカイト構造の複合酸化物を生成する。いずれも強度的に優れたセラミックス複合材料であるが、ガーネット構造の複合酸化物は耐熱性の点で特に優れている。B相の酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物は、比較的容易に他の金属酸化物を固溶（置換も含む）することができ、酸化ジルコニウムを固溶した三元の複合酸化物として存在し得る。C相は、酸化ジルコニウム単独相から成るか、又は酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物から構成される。特に、酸化ジルコニウムは酸化イットリウム、酸化セリウムなどの希土類金属酸化物（但し、PrとLuは安定化効果が小さいと言われている）が固溶してその固溶量に応じて安定化されることが知られているので、これらの希土類金属酸化物との複合酸化物は好適である。酸化ジルコニウムが希土類金属酸化物によって安定化されると、機械的強度が向上する。従って、本発明のセラミックス複合材料では酸化ジルコニウムが安定化されるのに十分な相対量の希土類金属酸化物が含まれることが好ましい。とりわけ、部分安定化ジルコニア、完全安定化ジルコニアと呼ばれる組成は特に好ましい。しかし、これらに限定されるわけではない。また、本発明のセラミックス複合材料は、構成する酸化物以外の酸化物を添加して、本発明のセラミックス複合材料を構成する酸化物の少なくとも1つに固溶又は析出させる、あるいは相の界面に存在させて、機械的性質や熱的性質を変化させることも可能である。特に、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどは酸化ジルコニウムに固溶して安定化する作用があるので、

れら酸化物が単独で及び／又は他の酸化物との複合酸化物を形成し、夫々が単結晶相または多結晶相として、コロニーや粒界相を生成することなく分散して存在する凝固体である。本発明者らは、酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相を含む2相又は3相以上の酸化物結晶相から構成される凝固体からなるセラミックス複合材料について検討を進める過程で、予想外にも、酸化アルミニウム相と、希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相と共に、酸化ジルコニウム又は酸化ジルコニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相を特定範囲内の量だけ共存させると、従来の凝固体セラミックス複合材料と比べて顕著に微細化された結晶組織が得られると共に、1700℃の高温強度も顕著に向上することが可能であることを見出し、本発明を完成した。酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相の2相から構成される凝固体では、各結晶相の寸法は一般的に10 $\mu$ m～250 $\mu$ mの大きさであるのに対して、本発明の3相系では一般的に0.1～10 $\mu$ mの大きさの微細な組織が得られ、この結晶組織の相違は、例えば、図1（実施例）と図9（従来例）の顕微鏡写真を比較対照すれば明らかである。本発明者らの検討によれば、理由は明らかでないが、酸化アルミニウム相と希土類金属酸化物あるいは酸化アルミニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相に対して、特定範囲内の量の酸化ジルコニウム又は酸化ジルコニウム及び希土類金属酸化物の複合酸化物の相が加わることにより、凝固体の結晶組織が顕著に微細化された。具体的には、このような微細な結晶組織を得るためには、凝固体の化学成分組成が、酸化アルミニウム、希土類金属酸化物及び酸化ジルコニウムとして、それぞれ55～80モル%、10～35モル%及び10～35モル%の範囲内であることが必要である。上記範囲を外れると、1相又は2相からなる粗大結晶部分が発生して均一に微細な結晶組織を得ることはできない。本発明のセラミックス複合材料の化学組成としては、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムの三元共晶組成であると、粗大結晶部分の発生をより容易に抑制できる点で、最も好ましい。また、各成分組成がこの範囲内であれば、三元共晶組成から外れても、作製条件を変えることにより均一な組織を得ることが可能であるが、外れの程度が大きくなる程、均一組織の確保はより困難になることから、各成分組成が、三元共晶組成から±5モル%以内の範囲にあるのが好ましく、三元共晶組成であるのが特に好ましい。本発明のセラミックス複合材料は、製造条件を制御することによりコロニー、ポイドのない均一な結晶組織とすることができる。また一般的な焼結体に存在する粒界相は存在しない。さらに、製造条件を制御することより、セラミックス複合材料を構

成する酸化物及び複合酸化物の3つの結晶相は、全てが単結晶、2つの相が単結晶で他の相が多結晶、1つの相が単結晶で他の相が多結晶、全ての相が多結晶の各組合せからなるセラミックス材料を得ることができる。何れも特性的に十分なものを与えるが、強度の観点からは少なくとも一つの相が単結晶で存在することが望ましく、二つ以上の相が単結晶で存在すれば更に好ましい。なお、本発明において「単結晶」とは、X線回折分析において特定の結晶面からの回折ピークのみが観察される状態の結晶構造を意味する。本発明のセラミックス複合材料の凝固体中において、A相は $\alpha$ -酸化アルミニウム単独からなる結晶相である。B相は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物、又は、酸化アルミニウムと希土類金属酸化物と酸化ジルコニウムとの複合酸化物からなる結晶相である。希土類金属酸化物としては、 $Y_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Pr_6O_{11}$ などが挙げられる。酸化アルミニウムと希土類金属酸化物は、希土類金属の種類に応じてガーネット構造、ペロブスカイト構造などの構造を有する複合酸化物を生成する。例えば、酸化イットリウム、酸化エルビウムはガーネット構造の複合酸化物を生成し、酸化ガドリニウムはペロブスカイト構造の複合酸化物を生成する。いずれも強度的に優れたセラミックス複合材料であるが、ガーネット構造の複合酸化物は耐熱性の点で特に優れている。B相の酸化アルミニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物は、比較的容易に他の金属酸化物を固溶（置換も含む）することができ、酸化ジルコニウムを固溶した三元の複合酸化物として存在し得る。C相は、酸化ジルコニウム単独相から成るか、又は酸化ジルコニウムと希土類金属酸化物との複合酸化物から構成される。特に、酸化ジルコニウムは酸化イットリウム、酸化セリウムなどの希土類金属酸化物（但し、PrとLuは安定化効果が小さいと言われている）が固溶してその固溶量に応じて安定化されることが知られているので、これらの希土類金属酸化物との複合酸化物は好適である。酸化ジルコニウムが希土類金属酸化物によって安定化されると、機械的強度が向上する。従って、本発明のセラミックス複合材料では酸化ジルコニウムが安定化されるのに十分な相対量の希土類金属酸化物が含まれることが好ましい。とりわけ、部分安定化ジルコニア、完全安定化ジルコニアと呼ばれる組成は特に好ましい。しかし、これらに限定されるわけではない。また、本発明のセラミックス複合材料は、構成する酸化物以外の酸化物を添加して、本発明のセラミックス複合材料を構成する酸化物の少なくとも1つに固溶又は析出させる、あるいは相の界面に存在させて、機械的性質や熱的性質を変化させることも可能である。特に、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどは酸化ジルコニウムに固溶して安定化する作用があるので、

好適な添加物である。

【0008】最終製品中の各金属の存在形態が酸化物であること、及び、製造においては減圧下空気中における高温の工程を通ることから、本発明の複合材料の原料としては、各種金属塩等の使用も可能であるが、重量減少が少なく有害物質を出さないこと、及び入手の容易さ等種々の要因から、当然、酸化物が最も好ましい出発原料物質である。

【0009】原料酸化物の混合は、一般的に行われている粉体混合方法が、乾式、湿式を問わず利用できるが、アルコールを媒体とするボールミル方法が最も好ましい混合方法である。

【0010】混合を終えた原料粉末は、必要であれば脱媒・乾燥処理を行った後、坩堝に移し、熔融を行う。坩堝はモリブデン製が使用出来る。この熔融温度は組成によって異なるが、例えば $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ の場合、 $1900\sim 2000^\circ C$ である。加熱の雰囲気は空气中でよいが、雰囲気圧力は減圧下で行うのが好ましく、 $300\text{ Torr}$ 以下、好ましくは $10\text{ Torr}$ 以下とするのが良い。熔融は所定温度までの加熱が可能であれば公知の加熱方法、例えばアーク溶融炉等を使用して実施できるが、後述する一方向凝固装置を兼用するのも好ましい方法である。

【0011】得られた原料固体については、一方向凝固装置にセットし、再度融解させ、熔融物を熱源から下方に遠ざけながら冷却凝固させる一方向凝固処理を加える。この時、熔融物の熱源からの相対的移動が可能であれば、原料融解に使用した装置をそのまま使用し、引き続き一方向凝固処理を加えて本発明の凝結体を得ることが出来る。熔融物を自然凝固させた後、一旦取り出し、一方向凝固用の装置に移し替え、再度融解させた後、一方向凝固処理を加えることも出来る。この場合には、融解装置から取り出した凝固体を粉碎処理を加え、粉碎物を再度、凝固用坩堝に仕込んで一方向凝固させても良い。

【0012】一方向凝固においては、例えば、熔融物の入った坩堝を熱源から下方に一定速度で遠ざけながら凝結させるが、熱源に対する熔融物の移動は相対的なものであり、熱源を上方に動かしても良いし、逆に熱源は固定し坩堝を下方に動かしても良い。移動は、左右に行うことも出来る。一方向凝結における坩堝の熱源に対する相対移動速度、すなわちセラミック複合材料の成長速度は、速すぎると気泡またはボイドの生成を招き、高温下における機械的特性に優れたセラミック複合材料が得られず、逆に遅すぎると生産性が低くなる問題が生じることから、 $500\text{ mm/時間}$ 以下、好ましくは $1\sim 100\text{ mm/時間}$ の範囲で、成分組成に応じて設定することになる。

【0013】一方向凝固は、減圧下で行うことが好ましい。強度発現に悪い影響を与える、凝固体中のコロニ

一、気泡の発生を抑制することが出来るからである。 $10^{-3}\text{ Torr}$ 以下の雰囲気は特に好ましく、凝固体中のコロニー、気泡の生成が、電子顕微鏡では観察されなくなる程度にまで抑制出来る。

【0014】一方向凝固は、公知の方法・装置を使用し行うことができる。高周波誘導コイルを使用し金属製坩堝で加熱する方法・装置が好適に使用できるが、坩堝又はヒーターの少なくとも一方が上下方向又は左右方向に移動可能にされる。また、真空ポンプに接続され、坩堝の置かれた雰囲気圧を所定圧まで減圧できる構造となっているものが好ましい。坩堝のみを排気ラインに接続された円筒状容器に入れ、容器外部からの加熱が可能な構造にしても良いし、全体を、系内の減圧が可能なチャンバー内にセットしても良い。尚、一方向凝固における条件のコントロールの方法、すなわち、雰囲気圧力及び温度、及び坩堝の移動速度調整は、公知の方法で行うことが出来る。

【0015】凝固体中で各相は複雑な形状をとる。A、B、Cの各相は、島状にも存在しえるが、一般的に三次元的連続組織を形成することができ、実質的に三次元的連続組織をしている可能性が高い。凝固体の電子顕微鏡による観察結果からは、凝固体中において、少なくともB相は凝固方向に配向して発達していると考えられる。また、B相については、組成、条件によっては凝固方向と垂直な方向への発達も認められ、この場合にはB相による3次元のネットが形成されていると見られる。B相間の間隙に存在するA、C相の形状についても、現時点ではハッキリしないが、A相は、B相同様、凝固方向にまたは凝固方向及び凝固方向と垂直な方向へ発達し3次元のネットを形成しているとも見えるし、B相、C相間の間隙を埋めるマトリックスとも見える。C相はB相同様、凝固方向に発達している様に見える。このような凝固体中の結晶相の構造は、構成酸化物の種類、凝固条件などによって制御することができる。尚、本発明で言う凝固方向とは、一方向凝固工程における、熱源に対する熔融物すなわち坩堝の移動方向を意味する。

【0016】本発明において凝固体形状で得られるセラミックス複合材料は、そのまま使用対象に使用することができる。また、本発明において凝固体形状で得られるセラミックス複合材料は、使用対象に対応したサイズ、形状に加工した後、部材として、また、必要に応じて他の部材と組合わせて、使用出来る。また、繊維状或いは粉末状にして、超合金或いは各種セラミックスの分散強化材として使用することも出来る。

【0017】

【実施例】以下に、具体的例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

$\alpha-Al_2O_3$  粉末 (純度: 99.99%)、 $Y_2O_3$  粉末 (純度: 99.999%)、 $ZrO_2$  粉末 (純度:

好適な添加物である。

【0008】最終製品中の各金属の存在形態が酸化物であること、及び、製造においては減圧下空気中における高温の工程を通ることから、本発明の複合材料の原料としては、各種金属塩等の使用も可能であるが、重量減少が少なく有害物質を出さないこと、及び入手の容易さ等種々の要因から、当然、酸化物が最も好ましい出発原料物質である。

【0009】原料酸化物の混合は、一般的に行われている粉体混合方法が、乾式、湿式を問わず利用できるが、アルコールを媒体とするボールミル方法が最も好ましい混合方法である。

【0010】混合を終えた原料粉末は、必要であれば脱媒・乾燥処理を行った後、坩堝に移し、熔融を行う。坩堝はモリブデン製が使用出来る。この熔融温度は組成によって異なるが、例えば $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ の場合、 $1900\sim 2000^\circ C$ である。加熱の雰囲気は空气中でよいが、雰囲気圧力は減圧下で行うのが好ましく、 $300\text{ Torr}$ 以下、好ましくは $10\text{ Torr}$ 以下とするのが良い。熔融は所定温度までの加熱が可能であれば公知の加熱方法、例えばアーク溶融炉等を使用して実施できるが、後述する一方凝固装置を兼用するのも好ましい方法である。

【0011】得られた原料固体については、一方凝固装置にセットし、再度融解させ、熔融物を熱源から下方に遠ざけながら冷却凝固させる一方凝固処理を加える。この時、熔融物の熱源からの相対的移動が可能であれば、原料融解に使用した装置をそのまま使用し、引き続き一方凝固処理を加えて本発明の凝結体を得ることが出来る。熔融物を自然凝固させた後、一旦取り出し、一方凝固用の装置に移し替え、再度融解させた後、一方凝固処理を加えることも出来る。この場合には、融解装置から取り出した凝固体を粉碎処理を加え、粉碎物を再度、凝固用坩堝に仕込んで一方凝固させても良い。

【0012】一方凝固においては、例えば、熔融物の入った坩堝を熱源から下方に一定速度で遠ざけながら凝結させるが、熱源に対する熔融物の移動は相対的なものであり、熱源を上方に動かしても良いし、逆に熱源は固定し坩堝を下方に動かしても良い。移動は、左右に行うことも出来る。一方凝固における坩堝の熱源に対する相対移動速度、すなわちセラミック複合材料の成長速度は、速すぎると気泡またはボイドの生成を招き、高温下における機械的特性に優れたセラミック複合材料が得られず、逆に遅すぎると生産性が低くなる問題が生じることから、 $500\text{ mm/時間}$ 以下、好ましくは $1\sim 100\text{ mm/時間}$ の範囲で、成分組成に応じて設定することになる。

【0013】一方凝固は、減圧下で行うことが好ましい。強度発現に悪い影響を与える、凝固体中のコロニ

一、気泡の発生を抑制することが出来るからである。 $10^{-3}\text{ Torr}$ 以下の雰囲気は特に好ましく、凝固体中のコロニー、気泡の生成が、電子顕微鏡では観察されなくなる程度にまで抑制出来る。

【0014】一方凝固は、公知の方法・装置を使用し行うことができる。高周波誘導コイルを使用し金属製坩堝で加熱する方法・装置が好適に使用できるが、坩堝又はヒーターの少なくとも一方が上下方向又は左右方向に移動可能にされる。また、真空ポンプに接続され、坩堝の置かれた雰囲気を所定圧まで減圧できる構造となっているものが好ましい。坩堝のみを排気ラインに接続された円筒状容器に入れ、容器外部からの加熱が可能な構造にしても良いし、全体を、系内の減圧が可能なチャンバー内にセットしても良い。尚、一方凝固における条件のコントロールの方法、すなわち、雰囲気圧力及び温度、及び坩堝の移動速度調整は、公知の方法で行うことが出来る。

【0015】凝固体中で各相は複雑な形状をとる。A、B、Cの各相は、島状にも存在しえるが、一般的に三次元的連続組織を形成することができ、実質的に三次元的連続組織をしている可能性が高い。凝固体の電子顕微鏡による観察結果からは、凝固体中において、少なくともB相は凝固方向に配向して発達していると考えられる。また、B相については、組成、条件によっては凝固方向と垂直な方向への発達も認められ、この場合にはB相による3次元のネットが形成されていると見られる。B相間の間隙に存在するA、C相の形状についても、現時点ではハッキリしないが、A相は、B相同様、凝固方向にまたは凝固方向及び凝固方向と垂直な方向へ発達し3次元のネットを形成しているとも見えるし、B相、C相間の間隙を埋めるマトリックスとも見える。C相はB相同様、凝固方向に発達している様に見える。このような凝固体中の結晶相の構造は、構成酸化物の種類、凝固条件などによって制御することができる。尚、本発明で言う凝固方向とは、一方凝固工程における、熱源に対する熔融物すなわち坩堝の移動方向を意味する。

【0016】本発明において凝固体形状で得られるセラミックス複合材料は、そのまま使用対象に使用することができる。また、本発明において凝固体形状で得られるセラミックス複合材料は、使用対象に対応したサイズ、形状に加工した後、部材として、また、必要に応じて他の部材と組合わせて、使用出来る。また、繊維状或いは粉末状にして、超合金或いは各種セラミックスの分散強化材として使用することも出来る。

【0017】

【実施例】以下に、具体的例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

$\alpha-Al_2O_3$  粉末 (純度: 99.99%)、 $Y_2O_3$  粉末 (純度: 99.999%)、 $ZrO_2$  粉末 (純度:

99.99%)をエタノール媒体中で24時間湿式ボールミル混合した後エタノールを除去して、原料酸化物の混合粉末を得た。配合比は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 65.8/15.6/18.6$ モル%である。混合粉末をモリブデン坩堝に仕込み、坩堝を加熱炉にセットした。加熱炉は、高周波誘導コイルと、該コイルを貫通して上下移動可能な坩堝支持台より構成され、全体は、真空ポンプに接続され系内の減圧雰囲気化が可能となっているチャンパー内に設置されている。

【0018】溶融は減圧下で行った。真空ポンプを使用し、チャンパー内を $10^{-5}\text{Torr}$ に維持しながら高周波コイルを用いて誘導加熱し、坩堝内の混合粉末を溶融した。パイロメータで測定された坩堝内溶融物の温度は、 $1900^\circ\text{C}$ であった。一方向凝固は、上記融解物をチャンパーから取り出すことなく、溶融時と同一雰囲気下で坩堝を $5.0\text{mm}/\text{時間}$ の速度で降下しながら一方向凝固させ、目的とする凝固体を得た。

【0019】得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図1に示す。図1(ア)は2000倍、図1(イ)は5000倍の写真である。図1

(ア)(イ)において、黒色部分が $\alpha$ -アルミナ相、灰色部分がYAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )相、白色部分がイットリアを含んだジルコニア相である。白色部分は主にYAG相の周囲とアルミナ相の中に島状に観測される。また、電子顕微鏡写真で観察する限り、この凝固体には何れの相においてもコロニーや粒界相が存在せず、更に気泡やボイドも存在しない、すなわち構造的には欠陥のない組織より成り立っている。

【0020】凝固体を粉砕して得られた粉末のX線回折パターンを図2に示す。この図から、上記凝結体の構成相が、 $\alpha$ -アルミナ、YAG及びイットリアを含んだジルコニア相から成ることが確認される。図3には、凝固体の凝固方向に垂直な面のX線回折結果を示す。 $\alpha$ -アルミナ相の(300)面、YAGの(400)面、(800)面、イットリアが固溶したジルコニア相の(200)、(220)、(400)面の存在が確認される。この結果から、 $\alpha$ -アルミナ相及びYAG相は単結晶体であり、イットリア固溶ジルコニア相は多結晶体で存在することが分かる。

【0021】粉砕物については、更に、マックスサイエンス社製の高温X線回折装置を使用し、昇温しながらX線回折を行い、高温領域における相変化について検討した。図4にその結果を示す。室温(RT)と $1500^\circ\text{C}$ では差異は認められず、本凝固体の構成各相が、室温 $\sim 1500^\circ\text{C}$ の温度範囲では、相変化を起こさないことを示している。通常、ジルコニアセラミックスは、高温において単斜晶系から正方晶系への転移が起こり、機械的特性の低下が問題となるが、本発明の凝固体では、イットリアの存在によってジルコニアが安定化され、ジルコニア相転移の問題が解決されているものと考えられる。

【0022】凝固体から $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$ のテストピースを切出し、インストロン社製、超高温素材物理特性評価システムを使用し、高温における3点曲げ強度を測定した。測定結果を表1に示す。本材料が、 $1700^\circ\text{C}$ においても、 $720\text{MPa}$ の曲げ強度を有していることが分かる。尚、3点曲げ強度測定は、他のサンプルについても、ここに示すものと同様の方法で行った。

【0023】

【表1】

表1

	温度( $^\circ\text{C}$ )	強度( $\text{MPa}$ )
実施例1	1600	750
"	1700	720
実施例2	1600	800
"	1700	760
"	1800	700
比較例1	1600	350
"	1700	320
比較例2	1800	500
"	1700	380
比較例3	1600	410
"	1700	370

【0024】比較例1

ここでは、ジルコニア量を本発明の範囲外に設定した例を示す。希土類酸化物として酸化エルビウムを使用した例を示す。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の配合比を $74.4/17.6/8.0$ モル%とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図5に示す。凝固体組織中に、 $50\sim 200\mu\text{m}$ の粗大粒が観察されるが、この粗大粒は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相およびYAG相の2相から成り、 $\text{ZrO}_2$ (又は $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 複合酸化物)相を含まないことが確認されている。この複合材料の3点曲げ強度測定結果を表1に示す。 $1600^\circ\text{C}$ においても $350\text{MPa}$ の強度しか示さず、実施例1の材料に比し、この材料が特性的に劣ることが分かる。

【0025】実施例2

ここでは希土類酸化物として酸化エルビウムを使用した例を示す。イットリアに代えて酸化エルビウム( $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、純度:99.999%)を使用し、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の配合比を $65.9/15.4/18.7$ モル%とし、且つ、一方向凝固工程における坩堝の降下速度を $20\text{mm}/\text{時間}$ とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図6に示



99.99%)をエタノール媒体中で24時間湿式ボールミル混合した後エタノールを除去して、原料酸化物の混合粉末を得た。配合比は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2=65.8/15.6/18.6$ モル%である。混合粉末をモリブデン坩堝に仕込み、坩堝を加熱炉にセットした。加熱炉は、高周波誘導コイルと、該コイルを貫通して上下移動可能な坩堝支持台より構成され、全体は、真空ポンプに接続され系内の減圧雰囲気化が可能となっているチャンパー内に設置されている。

【0018】溶融は減圧下で行った。真空ポンプを使用し、チャンパー内を $10^{-5}\text{Torr}$ に維持しながら高周波コイルを用いて誘導加熱し、坩堝内の混合粉末を溶融した。パイロメータで測定された坩堝内溶融物の温度は、 $1900^\circ\text{C}$ であった。一方向凝固は、上記融解物をチャンパーから取り出すことなく、溶融時と同一雰囲気下で坩堝を $50\text{mm}/\text{時間}$ の速度で降下しながら一方向凝固させ、目的とする凝固体を得た。

【0019】得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図1に示す。図1(ア)は2000倍、図1(イ)は5000倍の写真である。図1

(ア)(イ)において、黒色部分が $\alpha$ -アルミナ相、灰色部分がYAG( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )相、白色部分がイットリアを含んだジルコニア相である。白色部分は主にYAG相の周囲とアルミナ相の中に島状に観測される。また、電子顕微鏡写真で観察する限り、この凝固体には何れの相においてもコロニーや粒界相が存在せず、更に気泡やボイドも存在しない、すなわち構造的には欠陥のない組織より成り立っている。

【0020】凝固体を粉砕して得られた粉末のX線回折パターンを図2に示す。この図から、上記凝結体の構成相が、 $\alpha$ -アルミナ、YAG及びイットリアを含んだジルコニア相から成ることが確認される。図3には、凝固体の凝固方向に垂直な面のX線回折結果を示す。 $\alpha$ -アルミナ相の(300)面、YAGの(400)面、(800)面、イットリアが固溶したジルコニア相の(200)、(220)、(400)面の存在が確認される。この結果から、 $\alpha$ -アルミナ相及びYAG相は単結晶体であり、イットリア固溶ジルコニア相は多結晶体で存在することが分かる。

【0021】粉砕物については、更に、マックスサイエンス社製の高温X線回折装置を使用し、昇温しながらX線回折を行い、高温領域における相変化について検討した。図4にその結果を示す。室温(RT)と $1500^\circ\text{C}$ では差異は認められず、本凝固体の構成各相が、室温～ $1500^\circ\text{C}$ の温度範囲では、相変化を起こさないことを示している。通常、ジルコニアセラミックスは、高温において単斜晶系から正方晶系への転移が起こり、機械的特性の低下が問題となるが、本発明の凝固体では、イットリアの存在によってジルコニアが安定化され、ジルコニア相転移の問題が解決されているものと考えられる。

【0022】凝固体から $3\text{mm}\times4\text{mm}\times36\text{mm}$ のテストピースを切出し、インストロン社製、超高温素材物理特性評価システムを使用し、高温における3点曲げ強度を測定した。測定結果を表1に示す。本材料が、 $1700^\circ\text{C}$ においても、 $720\text{MPa}$ の曲げ強度を有していることが分かる。尚、3点曲げ強度測定は、他のサンプルについても、ここに示すものと同様の方法で行った。

【0023】

【表1】

表1

	温度( $^\circ\text{C}$ )	強度( $\text{MPa}$ )
実施例1	1600	750
"	1700	720
実施例2	1600	800
"	1700	760
"	1800	700
比較例1	1600	350
"	1700	320
比較例2	1800	500
"	1700	380
比較例3	1600	410
"	1700	370

【0024】比較例1

ここでは、ジルコニア量を本発明の範囲外に設定した例を示す。希土類酸化物として酸化エルビウムを使用した例を示す。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の配合比を $74.4/17.6/8.0$ モル%とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図5に示す。凝固体組織中に、 $50\sim200\mu\text{m}$ の粗大粒が観察されるが、この粗大粒は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相およびYAG相の2相から成り、 $\text{ZrO}_2$ (又は $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 複合酸化物)相を含まないことが確認されている。この複合材料の3点曲げ強度測定結果を表1に示す。 $1600^\circ\text{C}$ においても $350\text{MPa}$ の強度しか示さず、実施例1の材料に比し、この材料が特性的に劣ることが分かる。

【0025】実施例2

ここでは希土類酸化物として酸化エルビウムを使用した例を示す。イットリアに代えて酸化エルビウム( $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、純度:99.999%)を使用し、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の配合比を $65.9/15.4/18.7$ モル%とし、且つ、一方向凝固工程における坩堝の降下速度を $20\text{mm}/\text{時間}$ とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の電子顕微鏡写真を図6に示す。

す。図6において、黒色部分が $\alpha$ -アルミナ相であり、大きな白色部分が $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の組成を有するエルビウムアルミニウムガーネット（以下、EAGと称す）相である。また、EAG相の周囲に存在しあるいは小さな点状に見える白色部分が酸化エルビウムを含んだジルコニア相である。この凝固体においても実施例1の凝固体同様、コロニーや粒界相の存在は確認されず、また気泡やボイドの存在も確認されず、構造的には欠陥のない組織より成り立っていることが分かる。

【0026】図7には、凝固体の凝固方向に垂直な面のX線回折パターン測定結果を示す。観測される回折ピークは、 $\alpha$ -アルミナ相の(006)面、EAGの(400)面及び(800)面、酸化エルビウムが固溶したジルコニア相の(200)面が測定された。このことから $\alpha$ -アルミナ相、EAG相、酸化エルビウム固溶ジルコニア相は単結晶で存在することが分かる。該材料の、3点曲げ強度測定結果を表1に示す。1700℃においても、760MPa以上の強度を有する。

#### 【0027】比較例2

ここでは、希土類酸化物を構成成分として含まない場合の例を示す。イットリアを添加せず、 $\alpha$ -アルミナ/ジルコニアの仕込み比を62.0/38.0モル%とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。この凝固体についても、昇温しながらX線回折を行い、高温領域における相変化について検討した。結果を図8に示す。この凝固体の3点曲げ強度測定結果を表1に示す。1600℃においても380MPaの強度しか示さず、実施例の材料に比し、この材料が特性的に劣ることが分かる。なお、この比較例では、ジルコニアが希土類酸化物で安定化されていないために、800℃で正方晶系の回折ピークが観測され始め、ジルコニアの相転移の生起が確認された。比較例3

ここではアルミナと希土類酸化物としてのイットリア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、純度：99.999%)のみを使用し、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Y}_2\text{O}_3$ の配合比を82.0/18.0モル%と、且つ、一方向凝固工程における坩堝の降下速度を20mm/時間とした以外は、実施例1と同様の方法で凝固体を得た。得られた凝固体の凝固方向に垂直な

断面組織の電子顕微鏡写真を図9(ア)に示す。図9

(ア)において、黒色部分が $\alpha$ -アルミナ相であり、大きな白色部分が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の組成を有するイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)相である。各結晶相の寸法が10 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ であり、本発明の実施例を示す図1の写真を図9(ア)と同一縮尺で示した図9(イ)と比較すると、本発明の凝固体の組織の微細さが明らかである。この凝固体の3点曲げ強度の測定結果も表1に示す。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明のセラミックス複合材料は、高温強度、熱安定性が飛躍的に改善されたものであり、大気中1700℃の高温においても約700MPa以上の高い曲げ強度を示すものの提供も可能である。これは従来存在しなかったものである。ジェットエンジンや発電用タービンのタービンブレードを始めとする、過酷な雰囲気曝される各種高温材料として大きな改善効果をもたらす。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に属する複合材料例の、凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。

【図2】同材料の室温における粉末X線回折パターン。

【図3】同材料の凝固方向に垂直な面のX線回折パターン。

【図4】同材料の高温領域における粉末X線回折パターン。

【図5】本発明に属さない複合材料例の、凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。

【図6】本発明の複合材料他の例の、凝固体の凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。

【図7】同材料の凝固方向に垂直な面のX線回折パターン。

【図8】本発明に属さない複合材料他の例の、高温領域における粉末X線回折パターン。

【図9】比較例及び実施例の複合材料例の、凝固方向に垂直な断面の組織を示す図面に代える電子顕微鏡写真。